



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

*Medida de propiedades de
transporte en líquidos iónicos en
función de la temperatura*

Memoria presentada por **Juan Vila Pumariño** para optar al grado de Doctor
por la Universidade de A Coruña

A Coruña, 2015

Medida de propiedades de transporte en líquidos iónicos en función de la temperatura.

Juan Manuel Vila Pumariño

Tese de doutoramento UDC / 2015

Director: Óscar Cabeza Gras.

Departamento de Física Aplicada



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

El abajo firmante, Dr. Oscar Cabeza Gras, Profesor Titular del Departamento de Física perteneciente a la Universidade da Coruña

AUTORIZA,

A D. Juan Vila Pumariño a presentar la memoria titulada, “Medida de Propiedades de Transporte en Líquidos Iónicos en función de la Temperatura”, que realizó bajo mi dirección para optar al grado de Doctor por la Universidade da Coruña.

A Coruña, 21 de julio de 2015

Dr. Oscar Cabeza Gras

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento....

A mi director de tesis, el profesor Dr. Oscar Cabeza Gras, el mejor tutor que se pueda tener, gran profesor y mejor persona.

Al profesor Dr. Eulogio Jiménez Cuesta, catedrático de Física Aplicada de la Universidade de A Coruña, por la oportunidad que me brindó al aceptarme en el departamento, por sus consejos y su apoyo incondicional hasta el día de hoy.

Al profesor Dr. Carlos Franjo Franjo por todos los consejos que me ha dado, por su interés, su ayuda y su permanente sonrisa.

A las compañeras, y ahora profesoras, Dras. Montserrat Domínguez-Pérez y Esther Rilo Siso, por toda la ayuda prestada y las horas compartidas.

A la profesora Dra. Luisa M^a Segade Zas, por todo lo que me ha enseñado y su continua y desinteresada disposición a brindarme toda su ayuda.

A la profesora Dra. Sandra García-Garabal por su amistad y compañerismo.

A Manolo Cabanas, un técnico de laboratorio que a todo el mundo le gustaría tener como compañero.

A mis compañeros de laboratorio, Pablo, Sonia y Mariana por todo el apoyo prestado, por los buenos ratos que hemos pasado juntos y por hacer que todas las horas que pasamos juntos fueran un placer.

Al profesor Dr. Luis Miguel Varela Cabo, decano de la facultad de Física de Santiago de Compostela, por todas las colaboraciones realizadas y su permanente ayuda, sin la cual este trabajo no habría sido posible.

Al profesor Dr. Julio R. Rodríguez, por permitirme la utilización de sus equipos en diferentes ocasiones y sus valiosas colaboraciones.

Al actual Director del Departamento de Física de la Universidade de A Coruña, Dr. Joaquín López Lago y a la anterior directora, Dra. Carmen Ramírez por el apoyo prestado por el departamento estos años.

A la profesora Dra. María Antonia Rodríguez Señarís y a Susana Yañez, por su inestimable ayuda a la hora de interpretar los difractogramas obtenidos.

A los SAI de las Universidades de A Coruña y Santiago, con mención especial para Alberto Nuñez.

A la Xunta de Galicia, por el apoyo económico prestado.

A mis padres, ellos son quienes más se lo merecen por haberme dado su cariño, aconsejarme, animarme y apoyarme en todo momento.

A mis hermanas y familia por estar siempre que los he necesitado.

A mis amig@s, por ser tal y como son.

Por supuesto, a Eva.

A todas aquellas personas que no he nombrado pero que, de una manera u otra, han colaborado para que este trabajo llegara a buen término.

A todos ellos, de nuevo, gracias.

RESUMEN

En esta memoria se presentan los resultados experimentales obtenidos de las siguientes propiedades de transporte en líquidos iónicos (LIs) puros en función de la temperatura: conductividad eléctrica, conductividad térmica, viscosidad y densidad. Además medimos mezclas acuosas y electrolitos para DSSC (células solares con colorantes fotoactivos).

En primer lugar se presentan medidas de conductividad eléctrica para disoluciones acuosas de sales de aluminio y de algunos líquidos iónicos. A continuación se presentan los resultados de las propiedades físicas citadas para las siguientes familias de líquidos iónicos: $C_n\text{MIM-BF}_4$ y $C_n\text{MIM-PF}_6$ (donde se mantiene invariable el anión y modificamos la longitud de la cadena alquílica del catión (1-R-3-metil imidazolio). $\text{EMIM-C}_n\text{SO}_4$, donde se mantiene invariable el catión ($R = \text{etil}$) y se modifica la longitud de la cadena alquílica del alquil sulfato. Compuestos halogenados basados en el catión $[\text{EMIM}]^+$ (con aniones cloro, bromo o yodo). EMIM-tosilato con un anión orgánico de gran tamaño. LIs basados en los cationes piridinio, piperidinio y pirrolidinio para comparar con los basados en el imidazolio. Nitratos de alquil amonio (que son LIs próticos), donde se mantiene invariable el anión $[\text{NO}_3]^-$ y modificamos la longitud de la cadena alquílica. Metil-trioctil amonio bis(trifluorometano sulfonil) imida $[\text{OMA}][\text{NTf}_2]$. Electrolitos para DSSC basados en el LI $C_n\text{MIM-I}$, mezclado con yodo puro y con etanol como disolvente, en proporciones fijas pero variando la cadena alquílica. Finalmente, se presentan los resultados de rayos-X de algunos LIs en estado sólido para intentar comprender mejor la relación entre estructura y propiedades.

Nuestros resultados indican que el modelo teórico de Bahe-Varela, basado en la presencia de una pseudorred en el líquido iónico es adecuado para explicar los datos experimentales medidos.

RESUMO

Nesta memoria preséntanse os resultados experimentais obtidos das seguintes propiedades de transporte en líquidos iónicos (LIs) puros en función da temperatura: condutividade eléctrica, condutividade térmica, viscosidade e densidade. Ademais medimos mesturas acuosas e electrólitos para DSSC (células solares con colorantes fotoactivos).

Nun primeiro lugar preséntanse medidas de condutividade eléctrica para disolucións acuosas de sales de aluminio e dalgúns líquidos iónicos. A continuación preséntanse os resultados das propiedades físicas citadas para as seguintes familias de líquidos iónicos: $C_n\text{MIM-BF}_4$ e $C_n\text{MIM-PF}_6$ (onde se mantén invariable o anión e modificamos a lonxitude da cadea alquílica do catión (1-R-3-metil imidazolio). EMIM- $C_n\text{SO}_4$, onde se mantén invariable o catión ($R = \text{etil}$) e modifícase a lonxitude da cadea alquílica do alquil sulfato. Compostos haloxenados baseados no catión $[\text{EMIM}]^+$ (con anións cloros, bromo ou iodo). EMIM-tosilato cun anión orgánico de gran tamaño. LIs baseados nos catións piridinio, piperidinio e pirrolidinio para comparar cos baseados no imidazolio. Nitratos de alquil amonio (que son LIs próticos), onde se mantén invariable o anión $[\text{NO}_3]^-$ e modificamos a lonxitude da cadea alquílica. Metil-trioctil amonio bis(trifluorometano sulfonil) imida $[\text{OMA}][\text{NTf}_2]$. Electrólitos para DSSC baseados no LI $C_n\text{MIM-I}$, mesturado con iodo puro e con etanol como disolvente en proporcións fixas pero variando a cadea alquílica. Finalmente, preséntanse os resultados de raios-X dalgúns LIs en estado sólido para intentar comprender mellor a relación entre estrutura e propiedades.

Os nosos resultados indican que o modelo teórico de Bahe-Varela, baseado na presenza dunha pseudorred no líquido iónico é adecuado para explicar os datos experimentais medidos.

ABSTRACT

In this memory the experimental results obtained of the following transport properties in pure ionic liquids (ILs) according to temperature are presented: electrical conductivity, thermal conductivity, viscosity and density. Besides we measure aqueous mixtures and electrolytes for DSSC (dye sintetized solar cells).

In a first place measures of electrical conductivity for aqueous solutions of salts of aluminum and some ionic liquids are presented. Next the results of the mentioned physical properties for the following families of ionic liquids: $C_n\text{MIM-BF}_4$ and $C_n\text{MIM-PF}_6$ (where the anion is maintained invariable and we modify the length of the alkyl chain of the cation (1-R-3-methylimidazolium). $\text{EMIM-C}_n\text{SO}_4$, where the cation remains invariable ($R = \text{ethyl}$) and the length of the alkyl chain of the alkyl sulphate is modified. Halogenated compounds based on the cation $[\text{EMIM}]^+$ (with chlorine anions, bromine or iodine). EMIM-tosilate with an organic anion of big size. ILs based on the piridinium cations, piperidinium and pirrolidinium to compare with the ones based on the imidazolium. Nitrates of alkyl ammonium (which are protic ionic liquids), where the anion is maintained invariable (NO_3^-) and we modify the length of the akyl chain. Metil-trioctil ammonium bis(trifluorometano sulfonil) imide $[\text{OMA}][\text{NTf}_2]$. Electrolytes for DSSC based on the LI $C_n\text{MIM-I}$, mixed with pure iodine and with ethanol as solvent in fixed proportions but varying the alkyl chain. Finally, x-ray of some ILs in solid state results are presented to try to understand the relation between structure and properties.

Our results indicate that the theoretical model of Bahe-Varela, based on the ionic liquid in the presence of a pseudorred is adopted to explain the measured experimental data.

ÍNDICE

1. Introducción.

2. Fundamentos teóricos.

2.1. Teoría de la conducción eléctrica.....	13
2.1.1. Corriente eléctrica.....	13
2.1.2. Conductividad eléctrica en líquidos.....	14
2.1.3. Movimiento de los iones bajo un campo eléctrico.....	16
2.1.4. Efecto del disolvente en la movilidad a dilución infinita.....	20
2.1.5. Efecto de la asociación de iones en la movilidad iónica.....	23
2.2. Medida de la conductividad eléctrica en líquidos.....	28
2.2.1. Métodos de medida de la conductividad eléctrica en líquidos.....	28
2.2.2. Circuito de medida de la conductividad eléctrica.....	29
2.2.3. Factores que influyen en la medida.....	31
2.2.3.1. Factores de naturaleza electroquímica.....	31
2.2.3.2. Factores de naturaleza eléctrica.....	34
2.2.4. La célula de medida.....	36
2.3. Teoría de la conducción térmica.....	38
2.3.1. Coeficiente de conductividad térmica.....	39
2.4. Teoría de la viscosidad.....	43
2.4.1. Viscosimetría de rotación.....	44

3. Aspectos experimentales.

3.1. Preparación de las muestras.....	49
3.1.1. Preparación de las sales de aluminio y los líquidos iónicos preparados en el laboratorio.....	49
3.1.2. Preparación de las muestras de los líquidos iónicos comerciales.....	53
3.2. Métodos operativos.....	64
3.2.1. Medida de la conductividad eléctrica.....	64
3.2.1.1. Crison GLP 31.....	66
3.2.2. Medida de conductividad térmica.....	67

3.2.2.1. Thermal conductivity measuring system LAMBDA.....	68
3.2.3 Medida de viscosidad.....	69
3.2.3.1. Anton Paar SVM 3000 stabinger viscometer.....	70
3.2.4 Medidas de rayos X.....	71
3.2.4.1. Siemens D5000.....	72
3.2.4.2. Bruker Kappa-APEX II.....	73

4. Resultados experimentales.

4.1. Medidas de conductividad eléctrica.....	77
4.1.1. Disoluciones acuosas de sales de aluminio y líquidos iónicos.....	77
4.1.2. Conductividad eléctrica de líquidos iónicos puros en función de la temperatura.....	96
4.1.2.1. C _n MIM-BF ₄	98
4.1.2.2. C _n MIM-PF ₆	106
4.1.2.3. EMIM-C _n S.....	110
4.1.2.4. EMIM- Halogenados.....	116
4.1.2.5. C _n MIM-Ioduros.....	120
4.1.2.6. EMIM-Tosilato.....	123
4.1.2.7. Compuestos basados en el catión piridinio.....	125
4.1.2.8. Compuestos basados en el catión piperidinio.....	127
4.1.2.9. Compuestos basados en el catión pirrolidinio.....	128
4.1.2.10. Nitratos de amonio.....	129
4.1.2.11. OMA-NTf ₂	132
4.2. Conductividad térmica en función de la temperatura.....	133
4.2.1. EMIM-C _n S.....	134
4.2.2. C _n MIM-BF ₄	136
4.2.3. EMPYR-ES.....	139
4.3. Viscosidad y densidad en función de la temperatura.....	140
4.3.1. EMIM-C _n S.....	140
4.3.2. C _n MIM-BF ₄	148
4.3.3. Nitratos de amonio.....	155
4.4. Rayos- X.....	160
4.4.1. C _n MIM-BF ₄	161

4.4.2. $C_nMIM-PF_6$	163
4.4.3. C_nMIM-X	165

5. Tratamiento de datos y discusión de resultados.

5.1. Conductividad eléctrica de sales de aluminio.....	169
5.2. Conductividad eléctrica de disoluciones acuosas de líquidos iónicos basados en el catión EMIM.....	177
5.3. Conductividad eléctrica en función de la temperatura en líquidos iónicos puros.....	181
5.3.1. $C_nMIM-BF_4$	183
5.3.2. $C_nMIM-PF_6$	187
5.3.3. EMIM- C_nS	190
5.3.4. EMIM-Halogenados.....	192
5.3.5. EMIM-Tosilato.....	196
5.3.6. EMIM-Ioduros.....	197
5.3.7. Piridinius.....	199
5.3.8. Piperidinos.....	202
5.3.9. Pirrolidinius.....	203
5.3.10. Nitratos de amonio.....	204
5.3.11. OMA-NTf ₂	206
5.4. Conductividad térmica.....	208
5.4.1. EMIM- C_nS	208
5.4.2. $C_nMIM-BF_4$	209
5.5. Viscosidad y densidad.....	210
5.5.1. EMIM- C_nS	210
5.5.2. $C_nMIM-BF_4$	211
5.5.3. Nitratos de amonio.....	220
5.6. Rayos-X.....	227
5.6.1. Influencia de la velocidad de enfriamiento.....	231

6. Conclusiones.

7. Bibliografía.

8. ANEXO I. Publicaciones del autor relacionadas con la tesis.

- 8.1. Electrical conductivity of aqueous aluminum salts. *Physical Review E* 71,0.31201 (2005).
- 8.2. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids. Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilibria* 242 (2006).
- 8.3. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria* 247 (2006).
- 8.4. Temperature behavior of the electrical conductivity of EMIM-based ionic liquids in liquid and solid states. *Portugaliae Electrochimica Acta* 25 (2007).
- 8.5. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 52 (2007).
- 8.6. Effect of temperature and cationic chain length on the physical properties of ammonium nitrate based protic ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012).
- 8.7. Liquid-solid-liquid phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of ten imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 320 (2012).
- 8.8. Thermal conductivity of ionic liquids: A pseudolattice approach. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012).
- 8.9. Crystal former character of imidazolium based ionic liquids. (Submitted for publication).

1. Introducción

La investigación sobre líquidos iónicos (sales fundidas a temperatura ambiente, conocidas en inglés como “room temperature molten salts” o “ionic liquids”) ha adquirido gran importancia a partir de la firma del protocolo de Montreal de 1989 [UNEP IE Ozone Action Programme] donde se acordó reevaluar procesos químicos que han sido satisfactorios en el siglo pasado, pero que resultan ser demasiado contaminantes en la actualidad. Así es como nace la denominada “Química Verde” o “Química Sostenible”, que se define como el *diseño, manufactura y uso de sustancias químicas que reduzcan o eliminen el uso y/o la generación de sustancias y residuos nocivos para el medio ambiente y la salud humana*.

Durante casi 2000 años la química se basó en el uso del disolvente agua, abundante y barato. Pero el agua no es un disolvente universal. Por ello, en el siglo XIX, se introdujeron otros disolventes que posibilitaron la obtención de miles de nuevos compuestos, desde la margarina a los plásticos. Principalmente fueron disolventes orgánicos, que se utilizan sobre todo en industrias de síntesis, como la petroquímica y la farmacéutica y dan lugar a un volumen de ventas de unos 6.000 millones de euros al año. Su elevada presión de vapor les hace ser muy evaporables, aparte de su generalizada toxicidad e inflamabilidad. Frecuentemente son difíciles de reutilizar o reciclar y cuando se descomponen hasta dióxido de carbono contribuyen a incrementar el efecto invernadero. Por ello, cuando a partir del Protocolo de Montreal se desaconsejó el uso de muchos de estos disolventes, se derivó la necesidad de reestructurar muchos procesos químicos que venían funcionando satisfactoriamente desde hace más de un siglo, al no haberse tenido en cuenta los aspectos medioambientales.

A pesar de que el primer líquido iónico lo sintetizó Walden en 1914 [Walden, **1914**], fue a partir del año 1990, cuando la investigación en el campo de los líquidos iónicos cobró importancia, como se pone de manifiesto por el incremento de la actividad investigadora que se ve reflejado en el aumento exponencial de publicaciones durante las últimas dos décadas (figuras **1.1** y **1.2**, actualizado hasta agosto 2012). Por un lado se ha empezado a apreciar el enorme potencial de los LIs en numerosos campos

de la ciencia y de la industria. Así, se están estudiando numerosas posibilidades de aplicabilidad en multitud de procesos químicos, la mayoría aún poco desarrolladas por falta de datos físicos fiables y por lo novedoso de dichos estudios.

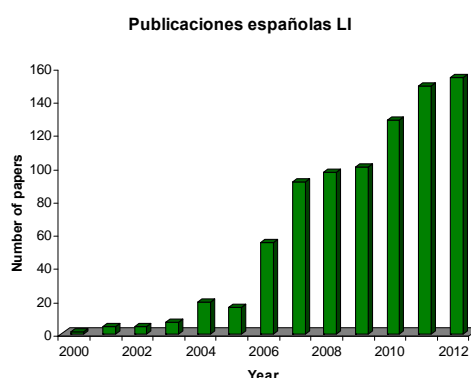


Fig. 1.1 Publicaciones españolas sobre LI

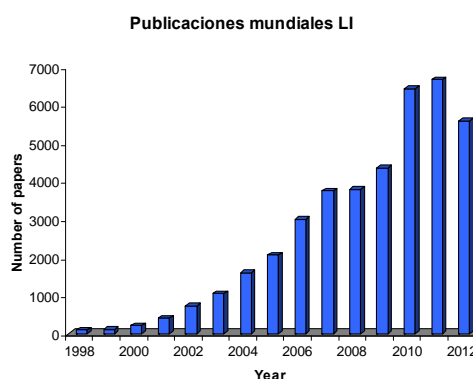


Fig. 1.2 Publicaciones mundiales sobre LI

El concepto de líquido iónico suele asociarse al de alta temperatura, debido a que las sustancias iónicas (como la sal común) están formadas por iones con cargas eléctricas de distinto signo que provocan la existencia de grandes fuerzas atractivas entre ellos. Para romper esos enlaces iónicos hace falta una temperatura muy alta, (de 801°C para el cloruro sódico). Ello les imposibilita el ser disolventes de moléculas orgánicas, sensibles al calor.

Los científicos han encontrado la solución al problema. Consiste en fabricar sales formadas de iones muy asimétricos en cuanto al tamaño, de modo que sus fuerzas atractivas de origen eléctrico sean débiles. Dentro del nombre *líquidos iónicos* se engloban una gran cantidad de productos químicos, obtenidos por la mezcla de cationes orgánicos y aniones inorgánicos, donde el voluminoso tamaño de los cationes determina un debilitamiento de la interacción coulombiana, previniendo así la formación de un

cristal estable. Las consecuencias inmediatas son las de una baja temperatura de fusión (son líquidos a temperaturas inferiores a 100°C aunque la mayoría son ya líquidos a temperatura ambiente), una mínima presión de vapor (no son volátiles y se pueden reciclar) y como solo se usa una parte de sus iones para enlazarse a los iones vecinos, el resto puede utilizarse para atraer (disolver) a otros compuestos, es decir, son disolventes de tales compuestos. Por otra parte se pueden calificar de "disolventes de diseño", ya que, por combinación de diferentes aniones y cationes es posible generar un número casi infinito de líquidos iónicos, cada uno de ellos con sus propiedades específicas. Esto hace que puedan ser diseñados disolventes "a la carta" para aplicaciones concretas y que sean capaces de disolver una enorme cantidad de sustancias. Frente a los aproximadamente 300 disolventes orgánicos ampliamente utilizados en la industria química, se estima que hay en torno a 10^{16} posibles líquidos iónicos. Ello significa la posibilidad de poder disolver, con el compuesto iónico adecuado, un amplio espectro de sustancias, desde carbón, plásticos, muchos metales e, incluso, rocas. Como contraste, la poca experiencia aún existente hace que todavía sean desconocidas la mayor parte de sus propiedades, aún las más básicas, como su densidad o punto de fusión.

Los líquidos iónicos están formados por un catión orgánico más o menos complejo con una cadena alquílica y un anión, que puede ser desde un solo átomo halógeno hasta otra estructura orgánica.

Los cationes más frecuentes, figura 2, son derivados del imidazol, de la piridina y de la pirrolidina. Como aniones más frecuentes se pueden encontrar cloruros, bromuros, sulfatos, tetrafluoroboratos o hexafluorofosfatos entre muchos otros.

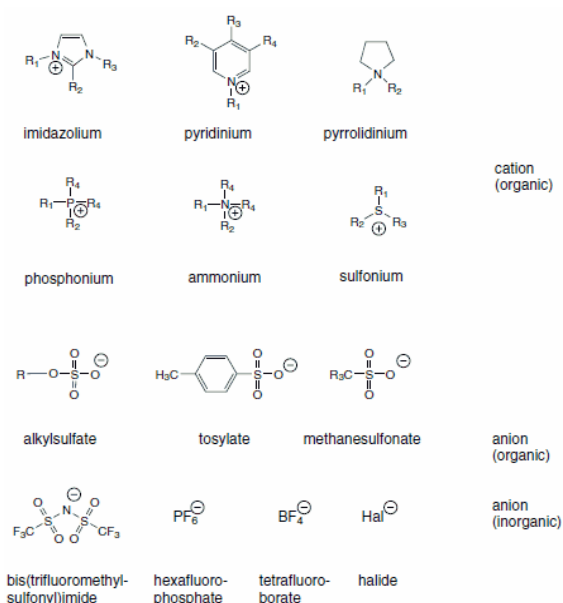


Fig. 2 Cationes y aniones más frecuentes en los LI

Los cambios en el anión afectan seriamente a comportamiento químico del líquido y determinan su estabilidad frente al aire y el agua, mientras que los cambios en la cadena alquílica del catión tienen un profundo efecto en las propiedades físicas como pueden ser el punto de fusión, viscosidad o densidad.

Las características generales de estos líquidos, y que los hacen tan apropiados para la química verde son:

- Excelentes disolventes para materiales inorgánicos, orgánicos y poliméricos
- Exhiben acidez de Lewis, Bronsted y Franklin
- Algunos son extremadamente sensibles al agua y deben ser usados en ambiente inerte, otros son hidrofóbicos y estables al aire
- Térmicamente estables hasta 200°C, pudiendo variar en función del líquido
- Fáciles de preparar y gran parte de ellos de coste asequible
- Presión de vapor despreciable
- Reacciones altamente selectivas
- No inflamables
- Alta capacidad de disolución
- Excelente conductividad eléctrica y amplia ventana electroquímica
- Permanecen líquidos en un rango de temperatura mayor de 300°C

No todos los líquidos iónicos muestran todas estas propiedades, pero todas ellas aparecen en diferentes líquidos iónicos. Es este conjunto de propiedades el que hace que las expectativas de los líquidos iónicos sean enormes.

Los primeros líquidos iónicos fueron sintetizados con fines electroquímicos para utilizarlos en baterías. También se han utilizado en placas solares y en condensadores electroquímicos. La constatación posterior de que constituían un excelente medio de reacción hizo que se comenzase a utilizarlos como disolventes en reacciones nucleofílicas y electrofílicas, así como en reacciones de biosíntesis.

Otro campo de investigación en el que han encontrado aplicación los líquidos iónicos son los procesos de separación y purificación, ya que son capaces de extraer selectivamente un compuesto de una mezcla gaseosa o líquida. Con el mismo propósito también se han utilizado en membranas líquidas. Además, debido a su gran estabilidad térmica, han encontrado aplicabilidad como lubricantes y también han sido utilizados

como fase estacionaria en cromatografía de gases [Rogers & Seddon, **2002**; Pérez de los Ríos, **2007**; Plechkova & Seddon, **2008**].

Actualmente ya se utilizan a nivel industrial en algunos procesos, y en otros muchos están en fase de desarrollo. Entre los procesos industriales pioneros en la utilización de líquidos iónicos destacan [Pérez de los Ríos, **2007**]:

- Proceso BASIL, desarrollado por BASF para la formación de alcoxifenilfosfinas, en el que se alcanzan un rendimiento del 98 % y el líquido iónico se reutiliza en la siguiente fase del proceso.
- Proceso Difasol para la fabricación de PVC, en el que el líquido iónico se utiliza como disolvente y que fue desarrollado por el Institut Français du Pétrole (IFP).
- Aditivos para pinturas, Degussa utiliza líquidos iónicos como aditivos en la fabricación de nuevas pinturas, con el objetivo de mejorar el acabado, la apariencia y las propiedades de secado. Esto permite la reducción del uso de sustancias orgánicas volátiles.
- Síntesis de fármacos. Central Glass Company sintetiza intermedios farmacéuticos, utilizando un líquido iónico como medio de reacción sustituyendo a los disolventes tradicionales como tolueno o tetrahidrofurano.

Aunque los LI evitan la contaminación que originan los disolventes tradicionales, ya que se disminuyen las emisiones atmosféricas y se reducen los residuos, su relativa solubilidad en fase acuosa puede causar problemas de contaminación del agua y por ello problemas a los seres vivos, por lo que la repercusión en cuanto a su efecto en un vertido no están claras, ya que los estudios sobre su biodegradabilidad y toxicidad son escasos.

Para hacer posible tanto el desarrollo de los procesos como para la síntesis de líquidos iónicos diseñados para satisfacer determinadas necesidades, es imprescindible realizar medidas de sus propiedades físicas y de cómo éstas varían al modificar las condiciones de presión y temperatura. Además, dichas propiedades también pueden ser moduladas haciendo mezclas de los líquidos iónicos con agua u otros disolventes [Seddon et al., **2000**], por lo que se hace necesario su estudio en función de la concentración. Los datos experimentales de propiedades físicas también son necesarios para el desarrollo y verificación de modelos teóricos y simulaciones numéricas.

El presente trabajo aporta resultados experimentales sobre la conductividad eléctrica y otras magnitudes físicas de, por un lado disoluciones acuosas y por otro lado

compuestos puros. En cuanto a disoluciones, se estudian las de cuatro sales halogenadas de aluminio y mezclas de distintos LIs con agua, la mayoría de los cuales basados en el 1-etil-3-metil imidazol (EMIM) a 25°C y presión atmosférica, cubriendo todo el rango de concentraciones. Así, las disoluciones acuosas objeto de estudio son:

- Cloruro de aluminio, AlCl_3 , bromuro de aluminio, AlBr_3 , yoduro de aluminio, AlI_3 y nitrato de aluminio, AlNO_3 .
- Dos diferentes mezclas de AlBr_3 y 1-etil-3-metil imidazol bromuro (EMIM-Br) con fracción molar de AlBr_3 igual a 0.35 y 0.60.
- Una mezcla de AlCl_3 y 1-etil-3-metil imidazol cloruro (EMIM-Cl), con fracción molar de AlCl_3 igual a 0.33.
- 1-etil-3-metil imidazol tetrafluoroborato (EMIM- BF_4).
- 1-etil-3-metil imidazol etilsulfato (EMIM-ES, comercialmente conocido como ECOENGTM 212).

La elección de estos líquidos se debe a que todos ellos poseen unas características prometedoras en el campo de la electroquímica, la principal aplicación no reactiva de los líquidos iónicos y son relativamente baratos. Una vez familiarizados con las medidas físicas en mezclas este tipo de compuestos comenzamos a caracterizar en función de la temperatura parámetros físicos en LIs puros relacionados de alguna manera con el transporte de carga.

Los compuestos estudiados pertenecen en su gran mayoría a un grupo particular de LIs que presentan, además, la deseable propiedad de una gran estabilidad química. Como dijimos, su catión está basado en el anillo imidazolio, o 1,3-diaciclopenta-2,4-dieno. Como se deduce de su nombre sistemático, se trata de un anillo pentagonal aromático de átomos de carbono, en el cual, hay 2 posiciones no contiguas que han sido sustituidas por átomos de nitrógeno. En el imidazolio, los enlaces no involucrados en el anillo se saturan con átomos de hidrógeno, respondiendo a una fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$. Si en lugar de esto, dos de ellos (en las posiciones de los nitrógenos) se saturan con un radical metilo y una cadena alquílica, se obtiene la familia de los 1-alkil-3-metilimidazolios (AMIM). Para evitar la repetición de una nomenclatura tan prolija, existe una serie de abreviaturas completamente estandarizadas en la literatura: EMIM si la cadena alquílica es etil, BMIM si es butil, HMIM para el hexil, MOIM si es octil,

DMIM para el decil, dDMIM para dodecil, tDMIM para el tetradecil, hDMIM para el hexadecil... También se puede encontrar una forma alternativa de nombrar donde se explicita el número de carbonos de la cadena (por ejemplo C₄MIM en lugar de BMIM).

A mayores hemos trabajado con algunos compuestos de las familias de los piridinius (el catión es un anillo bencénico con sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno) y pirrolidinius (ciclopentano con sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno).

Los líquidos iónicos escogidos para este trabajo son:

Familia sulfatos: El catión permanece invariable (1-etil-3-metilimidazolio) y solo modificamos la longitud de la cadena alquílica del anión.

- *EMIM-MS* (metilsulfato)
- *EMIM-ES* (etilsulfato)
- *EMIM-BS* (butilsulfato)
- *EMIM-HS* (hexilsulfato)
- *EMIM-OS* (octilsulfato)
- *EMIM-DS* (decilsulfato)

Familia tetrafluoroboratos: Todos poseen el mismo anión y variamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente en el catión (1-alkil-3-metilimidazolio):

- *EMIM-BF₄*
- *BMIM-BF₄*
- *HMIM-BF₄*
- *MOIM-BF₄*
- *DMIM-BF₄*
- *dDMIM-BF₄*
- *hDMIM-BF₄*

Familia hexafluorofosfatos: Mantenemos invariable el anión hexafluorofosfato y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (1-alkil-3-metilimidazolio):

- *EMIM-PF₆*
- *BMIM-PF₆*
- *HMIM-PF₆*
- *MOIM-PF₆*
- *DMIM-PF₆*
- *dDMIM-PF₆*

Familia EMIM-halogenados: El catión permanece invariable (1-etil-3-metilimidazolio) y modificamos el anión dentro del grupo de los halógenos.

- *EMIM-Br*
- *EMIM-I*
- *EMIM-Cl*

EMIM-Tosilato (Ts): Utilizando el mismo catión probamos como anión un compuesto orgánico, el tosilato ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$).

- *EMIM-Ts*

Familia yoduros: Mantenemos el anión modificamos la cadena sustituyente del catión.

- *MMIM-I* (yoduro de dimetilimidazolio)
- *MPIM-I* (yoduro de propilmetilimidazolio)
- *BMIM-I* (yoduro de butilmetilimidazolio)

Familia piridinius: Utilizamos el piridinio como catión y 2 aniones diferentes.

- *EMPY-ES* (1-etil-3-metilpiridinio etilsulfato)
- *BMPY-BF₄* (1-butil-3-metilpiridinio tetrafluoroborato)

Familia piperidinius: Utilizamos el piperidinio como catión.

- *BMPP-NTf₂* (butil metil piperidinio bis(trifluorometilsulfonil) imida)

Familia pirrolidinius: Utilizamos el pirrolidinio como catión.

- *MPRI-NTf₂* (metil-propilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil) imida))

Nitratos de amonio: Mantenemos el nitrato como anión y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente en un catión amonio.

- *EAN* (nitrato de etilamonio)
- *PAN* (nitrato de propilamonio)
- *BAN* (nitrato de butilamonio)

Otros: Líquido iónico basado en un catión amonio sustituido asociado a una imida como anión.

- *OMA-NTf₂* (Metil-trioctil-amonio bis(trifluorometilsulfonil) imida))

Esta investigación se desarrolla en el laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidade de A Coruña y es paralela a otras que se realizan sobre este mismo campo por nuestro grupo de investigación.

Por último, decir que este trabajo se enmarca dentro de los proyectos de Investigación financiado polo “Ministerio de Educación y Ciencia” con Ref. CTQ2004-06416/PPQ, titulado “Estudio del uso de líquidos iónicos para mejorar procesos electrolíticos y como surfactantes”, y el proyecto de la Xunta de Galicia “Análise teórica, experimental e computacional do equilibrio; transporte e autoasociación en mesturas homoxéneas i heteroxéneas de líquidos iónicos” con referencia 10-PXI-103-294 PR, así como dentro de la red de investigación REGALIs de la que forma parte este grupo de investigación (CN 2012/120). Parte de este trabajo ha sido publicado en congresos nacionales e internacionales, así como en revistas internacionales (Ver anexo I).

2. Fundamentos teóricos

2.1 Teoría de la conducción eléctrica

2.1.1 Corriente eléctrica

Se llama corriente eléctrica al proceso en el cual la carga eléctrica en un medio se transporta a través del mismo. En función de cómo se produzca este desplazamiento de carga, las corrientes serán de conducción (que son las que se tratarán en este trabajo) o de convección. En las corrientes eléctricas de conducción las cargas se desplazan a través de medio conductor que, en conjunto es neutro y está en reposo. Por otra parte, las corrientes de convección son debidas al transporte masivo de un medio cargado. Se dan en gases o líquidos cargados

En un proceso de conducción, una corriente eléctrica se origina por la presencia de un campo eléctrico. Por convenio se toma como sentido de la corriente el sentido en que se mueve el portador positivo (o el sentido opuesto al que se mueve el portador negativo). Algunos medios conducen a través de electrones, otros por huecos, mientras que en otros la carga está compuesta por iones positivos y negativos. En los conductores sólidos (metales, aleaciones...) los iones positivos permanecen en sus posiciones en la red cristalina, y son los electrones de valencia los que se desplazan formando la corriente. En un electrolito, la corriente la forman los iones positivos y negativos, que se mueven con sentidos opuestos, aunque producen una corriente del mismo sentido. Existen también situaciones en las que la carga que se mueve son electrones e iones. Esto ocurre, por ejemplo, en la descarga de un gas, aunque la contribución a la corriente de los electrones es mucho mayor que la de los iones debido a que su movilidad es mucho mayor [Reitz, 1996].

2.1.2 Conductividad eléctrica en líquidos

La conductividad eléctrica de una sustancia es su capacidad para facilitar el paso de la corriente eléctrica. La conductividad específica κ es la inversa de la resistencia específica, entendida como la resistencia al paso de la corriente que opone una sustancia cuando se coloca entre dos electrodos de área unidad y separados a una distancia unidad. La unidad (cgs) de la conductividad específica es el $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ó S/cm (Siemens/cm) ó mho/cm y su unidad en el SI es $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ ó S/m ó mho/m .

En un medio líquido, bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones experimentan la acción de una fuerza que hace que se dirijan al electrodo de carga opuesta. Esta fuerza es igual a la carga del ión multiplicada por el valor del campo eléctrico en el punto en que se encuentra situado el ión. La fuerza de desplazamiento del campo eléctrico produce en los iones una componente de la velocidad en la dirección del gradiente del potencial eléctrico. Este desplazamiento o flujo de iones constituye la corriente eléctrica. Por tanto, la cantidad J representa el número de moles de iones que atraviesan una unidad de área, perpendicular al campo, por unidad de tiempo. La relación entre el flujo de iones J y la fuerza motriz del campo eléctrico E es:

$$J = a_1 + a_2E + a_3E^2 + \dots \quad (2.1)$$

Si el campo es débil, los términos de grado superior a 1 tienden a cero. Por otro lado, la constante a_1 debe ser nula porque el flujo desaparece cuando desaparece el campo. Así, la ecuación queda:

$$J = a_2E \quad (2.2)$$

Si J se multiplica por la carga transportada por un mol de iones zF (F es la constante de Faraday), se obtiene la densidad de corriente i , o flujo de cargas:

$$i = JzF = zF a_2E \quad (2.3)$$

Donde i es la cantidad de carga que cruza el área unidad en un segundo, es decir, la intensidad de la corriente eléctrica. La constante $zF a_2$ se puede igualar a otra constante, κ , que es la conductividad específica, de tal forma:

$$E = \frac{i}{\kappa} \quad (2.4)$$

Por otro lado, el campo eléctrico está relacionado con la diferencia de potencial entre los electrodos mediante la ecuación:

$$\Delta V = EL = \frac{i}{\kappa} L \quad (2.5)$$

En la que L es la distancia entre los electrodos. La intensidad total de corriente I es el área de los electrodos S multiplicada por i , entonces, teniendo en cuenta la ecuación (2.5):

$$I = iS \Rightarrow \Delta V = \frac{L}{\kappa S} I$$

Las constantes κ , L y S se pueden reagrupar en la resistencia:

$$R = \frac{L}{\kappa S} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{C}{R} \quad (2.6)$$

Así se ve que la resistencia aumenta con la distancia entre los electrodos y disminuye con el área de los mismos. La constante $C = L/S$ se llama constante de célula y se puede calcular fácilmente, al menos en teoría, si la célula tiene una forma geométrica perfectamente definida [Jones, **1933**].

2.1.3. *Movimiento de los iones bajo un campo eléctrico*

Cuando una molécula se disocia en partes cargadas eléctricamente, se dice que se ha ionizado. Los iones son átomos o radicales con carga eléctrica, y se clasifican en cationes (positivos) y aniones (negativos). Entre todos los iones que se han producido por una molécula, existe siempre el mismo número de cargas positivas que negativas, de manera que se mantenga la neutralidad inicial (dichas cargas, además, han de ser múltiplos de la carga elemental).

En los movimientos iónicos existen dos aspectos diferenciados: el aspecto individual y el colectivo. El primero concierne a las trayectorias que los iones recorren en el electrolito y a la velocidad con que lo hacen, este tipo de movimientos son fundamentalmente movimientos al azar en cuanto a su velocidad y sentido se refiere. Después está el aspecto colectivo, que considera los iones como grupo. Este segundo aspecto es muy importante, porque si existe un flujo neto de iones en una dirección privilegiada, esto conlleva un transporte tanto de carga como de materia. El flujo de iones como fenómeno de transporte puede ser de tres tipos:

-Difusión. Se produce cuando hay un gradiente de concentración; debido a dichas diferencias de concentración se produce un flujo de iones.

-Conducción. Se produce debido a una diferencia de potencial eléctrico en el seno del líquido.

-Flujo hidrodinámico. Que tiene lugar cuando existen diferencias de densidad o de temperatura en el líquido, que hacen que éste se desplace como conjunto.

Nosotros estudiamos sólo el segundo caso, que es el que da información sobre la conductividad eléctrica κ .

Cuando los iones están sometidos a un campo eléctrico, sus movimientos quedan afectados por el hecho de estar cargados. Entonces los desplazamientos ya no son al azar, sino que existe una dirección privilegiada. El campo de fuerza eléctrico le imprime una aceleración paralela al campo E , así que el ión se acelera hasta chocar con el electrodo. Pero esta situación no es la real, porque el ión, en su recorrido, puede chocar

con otras moléculas o iones, que lo desvían y hacen variar su velocidad. De alguna manera el medio ofrece una resistencia al paso del ión.

Después de cada choque, el ión reinicia su movimiento con una velocidad y sentido arbitrario que, en conjunto, puede ser despreciada. Suponiendo, por tanto, que después de cada choque el ión se detiene completamente, hay que considerar la velocidad de arrastre, que es la que tiene el ión debida a la fuerza del campo eléctrico. Según la segunda ley de Newton:

$$\frac{\vec{F}}{m} = \frac{dv}{dt} \quad (2.7)$$

El tiempo que transcurre entre un choque y otro es variable, sin embargo, se puede hablar de un tiempo medio, τ . El valor medio de la velocidad de un ión, llamada velocidad de arrastre, se calcula multiplicando la aceleración por el tiempo medio entre colisiones.

$$v = \frac{dv}{dt} \tau = \frac{\vec{F}}{m} \tau \quad (2.8)$$

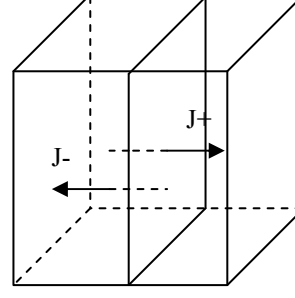
El cociente τ/m es la movilidad absoluta de los iones, y se suele representar como u_{abs} . De la expresión anterior se deduce que la movilidad absoluta en este caso es igual a la velocidad de arrastre dividida por la fuerza. También se define la movilidad convencional del ion, u_{conv} , que es el cociente entre la velocidad de arrastre y la intensidad de campo eléctrico, E . Estas magnitudes están relacionadas:

$$\left. \begin{array}{l} u_{conv} = \frac{v}{E} \quad (5) \\ u_{abs} = \frac{v}{F} \quad (6) \end{array} \right\} \Rightarrow u_{conv} = u_{abs} \frac{F}{E} = u_{abs} ze \quad (2.9)$$

El flujo de conducción, J_c que fluye por la muestra debido al campo eléctrico aplicado es igual a la concentración iónica multiplicada por la velocidad de arrastre:

$$J_c = cv \quad (2.10)$$

$$J_+ = c_+ v_+ \quad J_- = c_- v_-$$



J_{\pm} es el flujo de iones positivos/negativos

c_{\pm} es la concentración de iones positivos/negativos

v_{\pm} es la velocidad de desplazamiento de iones positivos/negativos

Para relacionar la densidad de corriente de los iones con la conductividad específica, se parte de la ecuación (2.3). Teniendo en cuenta que la densidad de corriente de una determinada especie es igual al producto de su flujo por la carga de un mol de iones de ese signo, zF . La densidad total es la suma de las densidades de cada tipo de iones j ,

$$i = \sum_j F z_j c_j v_j = E \sum_j F z_j c_j \frac{v_j}{E} = E \sum_j F z_j c_j (u_{conv})_j$$

En el caso de iones de igual valencia, z :

$$i = zEF c [(u_{conv})_+ + (u_{conv})_-] \quad (2.11)$$

Combinando las ecuaciones (2.4) y (2.11) :

$$\kappa = \frac{i}{E} = Fzc [(u_{conv})_+ + (u_{conv})_-] \quad (2.12)$$

Ahora se trata de obtener una expresión de la movilidad de los iones. Para ello se estudia el mecanismo de la difusión, que es la consecuencia del desplazamiento al azar de los iones; éste movimiento se superpone al producido por el campo eléctrico, y está relacionado con él. Cuando existe un gradiente de concentración, el flujo de difusión, J_D , viene dado por la primera ley de Fick [Levine, **1993**]:

$$J_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.13)$$

donde D es el coeficiente de difusión, que es una característica cuantitativa del arrastre. Depende de la temperatura, de la presión y de la composición local de la disolución.

Para calcular la fuerza viscosa que actúa sobre un ión en disolución, Einstein propuso que tal movimiento sería similar al de una esfera macroscópica de pequeño diámetro moviéndose en un fluido incompresible, cuyo valor venía dado por la ley de Stokes:

$$F = 6\pi r \eta v \quad (2.14)$$

Se puede ver que la fuerza viscosa depende de la velocidad de movimiento de la esfera (v), del radio de la esfera (r) y de la viscosidad del fluido (η). Por otra parte estas magnitudes se encuentran ligadas con la densidad del medio (ρ) mediante el número de Reynolds, Re :

$$Re = vd \frac{\rho}{\eta} \quad (2.15)$$

El número de Reynolds sirve para determinar la validez de la ley de Stokes para la fuerza viscosa: si el número de Reynolds es menor que la unidad, puede aplicarse esta ecuación, en la práctica suele considerarse válido a partir de $Re \leq 0.1$.

En la difusión la fuerza motriz que actúa sobre las partículas es igual a la fuerza de Stokes, pero de signo opuesto, puesto que ambas se oponen. De (2.8) y (2.14):

$$u_{abs} = \frac{v}{F} = \frac{v}{6\pi r \eta v} = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (2.16)$$

De (2.9) y (2.16):

$$\kappa = zF c [(u_{conv})_+ + (u_{conv})_-] = zF c z e [u_{abs+} + u_{abs-}] = z^2 e F c \left[\frac{1}{6\pi \eta r^+} + \frac{1}{6\pi \eta r^-} \right]$$

$$\kappa = \frac{z^2 F c e}{6 \pi \eta} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \quad (2.17)$$

Si se supone que r^+ es prácticamente igual que r^- y que, además no dependen de la temperatura:

$$\kappa = \frac{2z^2 F c q}{6 \pi} \frac{1}{\eta r} = cte \frac{c}{\eta} \quad (2.18)$$

Así, la conductividad varía de forma proporcional a la concentración iónica, c , e inversamente proporcional a la viscosidad del medio, η . Este resultado se conoce como regla de Walden [Bockris, **1979**]. Esta relación es, evidentemente, una aproximación que viene de comparar los iones en disolución con esferas macroscópicas moviéndose en un fluido continuo. Además, no se ha tenido en cuenta la interacción entre iones. A partir de la ecuación **2.18** la dependencia de la conductividad con la temperatura, vendría dada por la relación de la viscosidad y la concentración con dicha magnitud:

$$\kappa(T) \propto \frac{c(T)}{\eta(T)}$$

2.1.4. Efecto del disolvente en la movilidad a dilución infinita.

A dilución infinita ni la relajación, ni efectos electroforéticos son operativos en las derivas de los iones; Ambos efectos dependen para su existencia de una nube iónica de tamaño finito. En estas condiciones especiales la movilidad iónica a dilución infinita vendrá dada por la movilidad de Stokes

$$u_{conv}^0 = \frac{z e_0}{6 \pi r \eta} \quad (2.19)$$

Considerando la misma especie iónica en diferentes disolventes y despejando

$$u_{conv}^0 = r \eta = cte \quad (2.20)$$

Si el radio del ión solvatado es independiente del disolvente podemos aproximar la ecuación 2.20 a:

$$u^0 \eta = cte \quad (2.21)$$

Por lo tanto un aumento de la viscosidad del medio conduce a una disminución de la movilidad a dilución infinita y viceversa.

En muchos casos, al cambiar de disolvente, cambia el radio del ión por lo que es común el uso de la regla de Walden teniendo en cuenta el radio del ión.

$$u^0 r \eta = cte \quad (2.21)$$

Calculando la conductividad equivalente a dilución infinita a partir de la regla de Walden (2.21) nos encontramos que para muchos disolventes no acuosos esta es relativamente alta, próxima a la del agua o, en algunos casos, incluso mayor.

Se podría concluir equivocadamente de este hecho que al usar soluciones no acuosas en lugar de soluciones acuosas en nuestro sistema electroquímico, la conductividad no va a presentar ningún problema.

El parámetro fundamental que a menudo determina la viabilidad de utilizar soluciones no acuosas en la práctica en sistemas electroquímicos es la conductividad específica a dilución finita, no la conductividad equivalente (Λ^0) a dilución infinita. La conductividad específica es la que, en conjunto con la geometría de los electrodos, determina la resistencia R del electrolito en un sistema electroquímico. Esta resistencia es un factor importante en el funcionamiento de un sistema electroquímico porque la potencia útil que se desvía hacia el calentamiento de las soluciones depende de $I^2 R$, donde I es la corriente que pasa a través del electrolito.

La conductividad específica, κ , está relacionada con la conductividad equivalente a una concentración mediante

$$\kappa = \Lambda ZC \quad (2.22)$$

Pero la conductividad equivalente, Λ , varía con la concentración. Para obtener la conductividad específica a una concentración c , no es suficiente conocer la conductividad equivalente bajo una condición hipotética de dilución infinita. Esta conductividad viene dada por la ecuación Debye-Hückel-Onsager (o DHO)

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \cdot c^{1/2} \quad (2.23)$$

Uno debe ser capaz de calcular para la solución no acuosa la conductividad equivalente a concentraciones finitas, utilizando el valor de Λ^0 y la pendiente teórica de la curva Λ frente a $c^{1/2}$. Esto solo será posible conociendo los valores de las constantes A y B en la ecuación DHO, donde

$$A = \frac{ze_0 F}{3\pi\eta} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{N_A}{1000} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

y

$$B = \frac{e_0^2 \omega}{6\varepsilon \cdot k \cdot T} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{N_A}{1000} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

En estas expresiones se puede ver fácilmente que a medida que ε disminuye, A y B aumentan. Por tanto, sustituyendo en la ecuación DHO se ve que Λ y κ disminuyen. Físicamente, esto corresponde a las interacciones interiónicas más fuertes que surgen al reducirse la constante dieléctrica ε .

Si comparamos la conductividad específica de soluciones no acuosas frente a soluciones acuosas, el resultado va a depender de si la constante dieléctrica del disolvente no acuoso es menor o mayor que la del agua (aunque hay algunas excepciones normalmente son menores que las del agua). Por lo tanto, debido a los bajos valores de las constantes dieléctricas, la conductividad específica de las soluciones

no acuosas que contienen una determinada concentración de electrolitos es mucho menor que la conductividad específica de las soluciones acuosas a esa misma concentración.

La concentración que aparece en la ecuación DHO se refiere sólo a los iones libres. Esta concentración se hace igual a la concentración analítica sólo si cada ión producido se estabiliza en la solución como un portador de carga móvil independiente. Si c no es igual que c_a (concentración analítica teórica producida) es que hay formación de pares de iones. La formación de estas parejas de iones depende de los valores relativos de a , la distancia de máxima aproximación de iones de carga opuesta, y el parámetro Bjerrum

$$q = \left(\frac{z_+ z_- e_0^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (2.26)$$

Si $a < q$ se cumple la condición necesaria para la formación del par iónico y si $a > q$ el ión permanece libre.

A partir de la expresión de Bjerrum, es evidente que cuanto más baja es la constante dieléctrica del disolvente (ε), mayor es la magnitud de q . Por lo tanto, al reemplazar un disolvente acuoso por otro que no lo es, aumenta la probabilidad de formación de los pares iónicos. Un par de iones es eléctricamente neutro y deja de desempeñar su papel en la nube iónica. Por la misma razón, el par iónico no responde a un campo eléctrico aplicado externamente. Por lo tanto, los pares de iones no participan en la conducción de la corriente. Un análisis cuantitativo de la medida en que la formación de pares de iones afecta a la conductividad de un electrolito ahora debe ser considerado.

2.1.5. Efecto de la asociación de iones en la conductividad eléctrica

La constante de equilibrio entre los pares de iones y los iones libres viene dada por:

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{1}{c_a} \cdot \frac{f_{IP}}{f_{\pm}^2} \quad (2.27)$$

Donde θ es la fracción de iones asociados, c_a es la concentración analítica de electrolito, f_{\pm} es el coeficiente medio de la actividad y f_{IP} es el coeficiente de actividad del par iónico.

Si los pares iónicos debido a su carga neutra no participan en las interacciones ión-ión responsables de los coeficientes de actividad que se desvían de la unidad, resulta razonable asumir que $f_{ip} \approx 1$, con lo que,

$$k_A(1-\theta)^2 \cdot c_a \cdot f_{\pm}^2 = \theta \quad (2.28)$$

Ahora debemos desarrollar una relación entre θ y la conductividad del electrolito. Considerando la ecuación anterior **2.12**

$$k = zF(u_+ + u_-)c_{\text{iones libres}}$$

Podemos reescribirla de la siguiente manera:

$$k = zF(u_+ + u_-) \frac{c_{\text{iones libres}}}{c_a} \cdot c_a \quad (2.29)$$

Si $\frac{c_{\text{iones libres}}}{c_a}$ es la concentración de iones no asociados, es lo mismo que la unidad menos el porcentaje de iones asociados, es decir,

$$\frac{c_{\text{iones libres}}}{c_a} = 1 - \theta$$

Sustituyendo en **2.29**,

$$k = zF(u_+ + u_-) \cdot (1 - \theta) c_a \quad (2.30)$$

o en la definición de conductividad equivalente,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z c_a} \quad (2.31)$$

Por lo que:

$$\Lambda = F(u_+ + u_-)(1 - \theta) \quad (2.32)$$

Si no hay asociación de iones, $\theta = 0$, se puede definir

$$\Lambda_{\theta=0} = F(u_+ + u_-) \quad (2.33)$$

Dividiendo la ecuación **2.32** entre la ecuación **2.33**, el resultado que nos queda es:

$$1 - \theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}} \quad (2.34)$$

y

$$\theta = 1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}} \quad (2.35)$$

Si ahora introducimos las expresiones para θ y $1 - \theta$ en la ecuación **2.28**,

$$k_A \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\theta=0}^2} c_a f_{\pm}^2 = 1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}} \quad (2.36)$$

o

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_{\theta=0}} + \frac{k_A f_{\pm}^2}{\Lambda_{\theta=0}^2} \Lambda c_a \quad (2.37)$$

Esta ecuación **2.37** relaciona la conductividad equivalente con la concentración de electrolito, pero nos queda en la ecuación el parámetro $\Lambda_{\theta=0}$ no evaluado todavía. Si combinamos **2.30** con **2.33**,

$$\Lambda_{\theta=0} = F(u_+ + u_-) = \frac{\kappa}{z[(1 - \theta)c_a]} \quad (2.38)$$

A partir de esta expresión se puede ver que $\Lambda_{\theta=0}$ es la conductividad equivalente de una solución en la que no hay asociación de iones y en la que la concentración es $(1 - \theta)c_a$. Así, para concentraciones bajas uno puede expresar $\Lambda_{\theta=0}$ mediante la ecuación de DHO

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)c^{1/2} \quad (2.39)$$

quedando de la siguiente forma

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)(1 - \theta)^{1/2} c_a^{1/2} \quad (2.40)$$

Y que puede ser escrita de la siguiente forma

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda^0 \left[1 - \frac{1}{\Lambda^0} (A + B\Lambda^0 c_a^{1/2} (1-\theta)^{1/2}) \right] \quad (2.41)$$

Teniendo en cuenta que según **2.34** $1-\theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}}$, y sustituyendo en **2.41**

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda^0 \left[1 - \frac{(A + B\Lambda^0) c_a^{1/2}}{\Lambda^0} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_{\theta=0}} \right)^{1/2} \right] \quad (2.42)$$

Sustituyendo por $\Lambda_{\theta=0}$ en el lado derecho según nos indica la ecuación **2.41**, el resultado es

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda^0 \left\{ 1 - \frac{(A + B\Lambda^0)(\Lambda c_a)^{1/2}}{\Lambda^{3/2}} \frac{1}{\left[1 - \left((A + B\Lambda^0) c_a^{1/2} / \Lambda^0 \right) (1-\theta)^{1/2} \right]^{1/2}} \right\} \quad (2.43)$$

Una vez más se ha dejado $(1-\theta)^{1/2}$ a la derecha y una vez más puede ser substituido por la ecuación **2.41**. Este proceso de substitución se puede repetir hasta el infinito para dar el siguiente resultado

$$\Lambda_{\theta=0} = \Lambda^0 \left(1 - z \left\{ 1 - z \left[1 - z(\dots)^{-1/2} \right]^{-1/2} \right\}^{-1/2} \right) \quad (2.44)$$

$$= \Lambda^0 Z \quad (2.45)$$

donde Z es la fracción continuada

$$Z = 1 - z \left\{ 1 - z \left[1 - z(\dots)^{-1/2} \right]^{1/2} \right\}^{-1/2} \quad (2.45)$$

con

$$Z = \frac{(A + B\Lambda^0)c_a^{1/2}\Lambda^{1/2}}{\Lambda^{3/2}} \quad (2.46)$$

Introduciendo la expresión para $\Lambda_{\theta=0}$ (ec.2.40) en la ecuación 2.37 nos queda

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0 Z} + \frac{k_A f_{\pm}^2}{(\Lambda^0)^2 Z^2} \cdot \Lambda c_a$$

o,

$$\frac{Z}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{k_A}{(\Lambda^0)^2} \cdot \frac{\Lambda c_a f_{\pm}^2}{Z} \quad (2.47)$$

Este es un resultado muy interesante. En la ecuación 2.47 se puede ver que la asociación de iones ha cambiado completamente la forma de la curva de conductividad equivalente frente a la concentración. En ausencia de asociación de iones Λ es lineal en función de $c^{1/2}$, tal y como se puede demostrar empíricamente a través de la ley de Kohlrausch. Sin embargo en el caso de producirse asociaciones de iones (como sería en el caso de disolventes no acuosos de constante dieléctrica baja), en lugar de seguir la ley de Kohlrausch, si representamos $\frac{Z}{\Lambda}$ frente a $\frac{\Lambda f_{\pm}^2 c_a}{Z}$ se obtiene una línea recta con pendiente $\frac{k_A}{(\Lambda^0)^2}$ y ordenada en el origen $\frac{1}{\Lambda^0}$.

La teoría de la formación de pares de iones ha sido sustancialmente mejorada gracias al trabajo de Barthel, que demostró la importancia de tener en cuenta las fuerzas no coulombianas además de las usadas por Bjerrum. Estas fuerzas no coulombianas aparecen representadas en la ecuación por el potencial $W_{\pm}^*(r)$ en la región $a < r < R$, donde q' está referido al parámetro de Bjerrum

$$K_A = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left[\frac{2q'}{r} - \frac{W_{\pm}^*}{kT}\right] dr \quad (2.48)$$

Las fuerzas no coulombianas son las responsables de los diferentes grados de asociación en disolventes isoelectrónicos.

2.2 Medida de la conductividad eléctrica en líquidos.

2.2.1. Métodos de medida de la conductividad eléctrica

Los métodos para medir conductividades eléctricas, están englobados en la conductimetría. Ésta empezó a desarrollarse hace un siglo, pero el desarrollo de las técnicas conductimétricas ha sido lento comparado con el de otros campos de electroanálisis. En los últimos 40 años el interés se centra en la oscilometría, que comprende los métodos de medida de conductividad eléctrica que utilizan altas frecuencias.

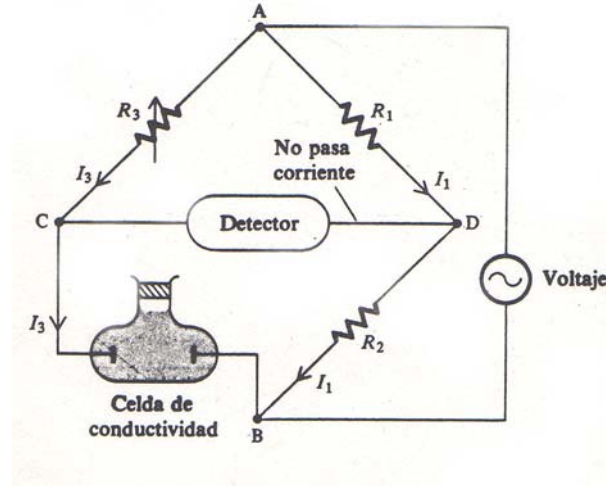
La conductimetría puede dividirse en tres grandes partes, dependiendo de su aplicación: en primer lugar, cuando se usa para estudiar la estructura y los procesos físicoquímicos de los materiales, desde un punto de vista cinético. En segundo lugar, cuando se utiliza como método analítico en controles de calidad. Y, por último, en valoraciones automáticas para determinar el punto de neutralización.

Los métodos de medida se dividen en dos categorías: métodos de contacto (métodos de electrodo) y métodos sin contacto. En el primer caso existe contacto directo entre los electrodos y la muestra, éste método es apropiado cuando se necesita precisión en la medida absoluta. En el segundo caso el campo eléctrico penetra en el líquido a través de la pared de la célula. Los métodos sin contacto son más recientes y todavía están en desarrollo; son útiles para hacer medidas relativas y valoraciones. Tienen la ventaja de que los errores que conlleva el contacto entre los electrodos y la muestra (polarización, contaminación, etc.) desaparecen.

Existe también una segunda clasificación de los métodos de medida en función del tipo de corriente utilizada. Pueden ser de corriente continua, de corriente alterna de baja frecuencia y de corriente alterna de alta frecuencia [Klug, 1988].

2.2.2. Circuito de medida de conductividad eléctrica

Existen varios tipos de dispositivos para medir la conductividad. El más común, que se compone de un puente de Wheastone, se representa en la figura [Levine, **1993**].



La célula de conductividad, sumergida en el líquido termostático, esta unida a un puente de Wheastone. Para que los puntos *C* y *D* estén al mismo potencial, se ajusta la resistencia *R*₃, hasta que no se aprecie señal en el detector. Entonces, según la ley de Ohm:

$$V_{AD} = I_1 R_1; \quad V_{AC} = I_3 R_3; \quad V_{DB} = I_1 R_2; \quad V_{CB} = I_3 R; \quad \text{como } V_{CD} = 0,$$

$$V_{AC} = V_{AD} \text{ y } V_{CB} = V_{DB} \text{ así que } I_3 R_3 = I_1 R_1; \quad I_3 R = I_1 R_2$$

dividiendo estas dos últimas expresiones se tiene una relación para calcular *R*, que es independiente de la diferencia de potencial aplicada:

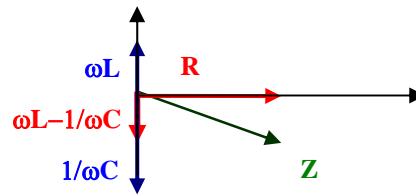
$$R/R_3 = R_2/R_1 \quad (2.49)$$

Conociendo *R*, se puede hallar la conductividad a partir de:

$$\kappa = \frac{L}{S} \frac{1}{R} \quad (2.50)$$

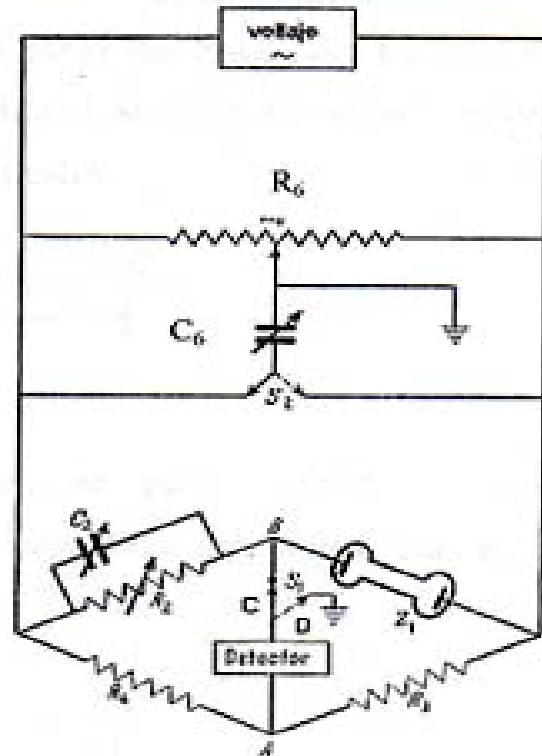
Si la corriente usada es alterna de una frecuencia angular ω , la impedancia Z es, en general, un número complejo, cuyo módulo es:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2}$$



La impedancia de la célula no será puramente resistiva, por lo que existen otro tipo de circuitos más sofisticados para hacer más precisa la medida. Uno de ellos es el que se muestra a continuación [Robinson, 1970]:

Para que no haya señal en el detector, ha de cumplirse que $Z_1/Z_2 = Z_3/Z_4$. Las resistencias R_3 y R_4 son iguales, con objeto de que las capacidades residuales también lo sean. El condensador C_2 se pone en paralelo con R_2 porque Z_1 no será, en general, una impedancia puramente resistiva. R_6 y C_6 sirven para evitar ruido de fondo en el detector (este dispositivo se llama "tierra Wagner"). Para medir, se conecta S_1 en D y se ajustan R_6 y C_6 de manera que la señal en el detector sea mínima. Entonces se conecta S_1 en C y se ajustan los valores de C_2 y R_2 para que no haya señal en el detector. Si la impedancia Z_1 es puramente resistiva, entonces $R_1 = R_2$ a cualquier frecuencia. Pero en la práctica esto no es así, porque existen varias fuentes de impedancia que hacen que R_2 y C_2 dependan de la frecuencia. Estas fuentes de error se pueden evitar utilizando materiales adecuados y con un correcto diseño de la célula, como se verá más adelante.



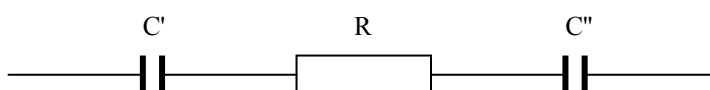
2.2.3. Factores que influyen en la medida

2.2.3.1. Factores de naturaleza electroquímica

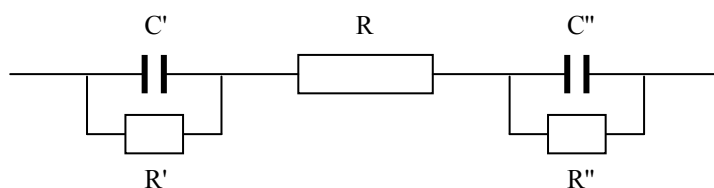
Las células conductimétricas son más complejas que las oscilométricas, porque en estas últimas todos los posibles errores tienen naturaleza eléctrica, pero en las conductimétricas, hay que añadir los errores debidos a efectos electroquímicos.

La medida de la conductividad se basa, como se comentó anteriormente, en la ley de Ohm, para lo que se mide el voltaje que pasa a través de los electrodos, ya sea con corriente alterna o continua.

Al sumergir los electrodos en la muestra, en la superficie de cada electrodo se forma una capa de iones de signo contrario a la carga del electrodo. La superficie de cada electrodo y la capa iónica forman (en primera aproximación) un condensador plano conectado, a través de la resistencia, R , de la muestra:



Al aplicar una diferencia de potencial, se pueden producir reacciones electroquímicas, que hacen que en cada electrodo aparezca una resistencia en paralelo con el "condensador", y el circuito se convierte en:



Tras la aplicación de la diferencia de potencial, aparece un potencial de desplazamiento en el electrodo, ΔV . En soluciones diluidas, este desplazamiento es función de la concentración iónica (c), de la concentración total (c_0), de la temperatura (T) y de la carga de los iones (z). También puede expresarse en función de la corriente de difusión (i), y del valor límite de esta corriente de difusión (i_d) [Klug, 1988]:

$$\Delta V = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right)$$

donde $R = \text{cte de los gases}$ $F = \text{cte de Faraday}$

Si a través de los electrodos se hace pasar una corriente continua, en el circuito equivalente de cada electrodo aparece una resistencia adicional como consecuencia de la polarización.

Cuando es corriente alterna la que pasa a través de la muestra, una parte de ella se encarga de cargar el condensador C y el resto en descargar los iones en el electrodo (ya que la corriente alterna cambia su sentido). De modo que aparece una resistencia de polarización, R_s , que es la que oponen los iones al cambio de sentido de la corriente y una capacidad de polarización, C_s , que tiene lugar porque los iones actúan como condensadores.

Para disminuir en la medida de lo posible estos efectos, hay que considerar los distintos factores que influyen en la polarización:

Tipo de corriente utilizada.

En corriente alterna, los efectos de la polarización son menores que en corriente continua. Estos efectos dependen de la frecuencia empleada, del material del electrodo y de la superficie del electrodo. Aumentando el área de los electrodos disminuyen estos efectos, ya que así se hace disminuir la densidad de corriente. Kohlraush estudió este efecto y fue el que introdujo el término capacidad de polarización (C_s). Después de estudiar su valor, concluyó que ésta es muy alta para el platino y por esta razón éste es el material utilizado para la fabricación de los electrodos. Wien, por su parte, centró su estudio en la influencia de la frecuencia de la corriente alterna en la polarización, e introdujo el término resistencia de polarización (R_s) y estableció que ésta era alta a frecuencias por debajo de 100 Hz. Warburg elaboró una teoría para la polarización en corriente alterna, que fue mejorada por Krüger, que además tuvo en cuenta el hecho de que se forma una doble capa en la superficie de los electrodos. A partir de este estudio, Krüger fijó dos condiciones de contorno: primero, que c_0 ha de permanecer constante e igual a la concentración existente antes de que hubiese flujo de corriente, y segundo, que el valor del flujo de corriente de difusión es igual a la densidad de corriente en los

electrodos. En corriente alterna, los cambios en la concentración son locales y proporcionales a la frecuencia de la corriente. La expresión del potencial del electrodo puede aproximarse a [Klug, 1988]:

$$\Delta V = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2.51)$$

Material del electrodo.

Los metales como el Zn, Cd, Mg, Pb, Si, In, Ag, Au, Ir, Os, Sn, Mo, Ce, W, y Cr tienen una resistencia de polarización muy elevada y no sirven para electrodos. Existen una serie de metales cuya resistencia de polarización es relativamente baja como el acero inoxidable, Fe, Ge, Cu, Ni, Al, bronce, Pt, Pd, Rh, Os-negro, Ir-negro, Ru, Nb, Th, V, La, Ce, Zr, Tc, y que pueden eventualmente ser usados como electrodos. Por último, el Pt-negro y el Pd-negro tienen una resistencia de polarización prácticamente nula y son, por tanto, los mejores candidatos a electrodos. Este estudio también revela que la resistencia de polarización está relacionada con la estructura cristalina del electrodo, las características de adsorción de su superficie activa y la afinidad del material por el oxígeno y el hidrógeno.

La frecuencia de la corriente

La frecuencia de la corriente alterna también influye mucho en la resistencia de polarización, R_s , según la ecuación:

$$R_s = \frac{\beta}{\sqrt{\omega}} \quad , \beta = cte \quad (2.52)$$

β depende de los coeficientes de difusión de los iones. Para frecuencias mayores que 1 kHz, la resistencia de polarización se hace despreciable. El coeficiente de polarización R_s , es dependiente de la temperatura [Jones y Chistian, 1935].

Platinización.

De las posibles formas de disminuir la polarización la más eficaz con diferencia es la platinización. No obstante, ésta sólo puede ser utilizada si el platino no actúa como catalizador en alguna posible reacción con la muestra a medir. Si esto no ocurre, la platinización reduce los errores de polarización hasta el punto de que no se hace necesaria una corrección en la medida.

2.2.3.2. Factores de naturaleza eléctrica

Independientemente del método que se utilice para llevar a cabo la medida de κ , siempre existe un flujo de corriente a través de la muestra. Por lo tanto la sensibilidad de la medida dependerá de los parámetros que caracterizan el tipo de corriente eléctrica que se está empleando (voltaje aplicado, frecuencia de la corriente, intensidad aplicada...) y de los parámetros físicos de la célula de medida. La influencia del paso de corriente a través de la muestra se analiza a continuación:

Errores debidos al efecto Parker.

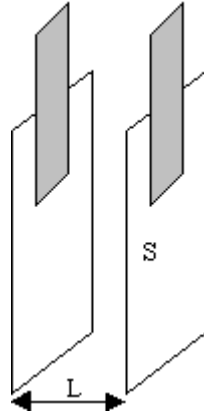
Son errores causados por las corrientes parásitas que se transmiten desde el líquido termostático a la célula. Este error está en torno al 0.3% [Jones, **1931**]. El valor de la capacidad parásita depende en gran medida de la permitividad del líquido termostático que se emplea. Por lo tanto, para reducir este tipo de errores se debe escoger un líquido termostático cuya permitividad sea baja.

Errores debidos al calor generado.

El calor es producido por el flujo de corriente, independientemente del tipo de corriente que se aplica en la medida, siempre que exista flujo de corriente a través de la muestra. El porcentaje de error, $P\%$, debido al calor viene determinado por la ecuación [Klug, **1988**]:

$$P = \frac{100 \times 0.24 \alpha_1^2 \beta}{\rho \sigma_0} \frac{\kappa U^2 t}{CV} \quad (2.53)$$

Donde α_l es un parámetro que está relacionado con el circuito de medida, β es el coeficiente de temperatura de la conductividad definido en (2.52), ρ es la densidad del electrolito, σ_0 es la capacidad calorífica eléctrica específica del electrolito, κ es la conductividad específica, U es el voltaje aplicado, t es la duración de la medida, C es la constante de celda y V es el volumen del electrolito entre los electrodos.



Célula de dos electrodos.

Esta ecuación se puede aproximar sustituyendo C por L/S y V por LS :

$$P = \frac{100 \times 0.24 \alpha_l^2 \beta}{\rho \sigma_0} \frac{\kappa U^2 t}{L^2} \quad (2.54)$$

Según esta relación, se pueden reducir los errores en función de varios parámetros:

- Reduciendo el valor del voltaje aplicado.
- Realizando la medida en el menor tiempo posible.

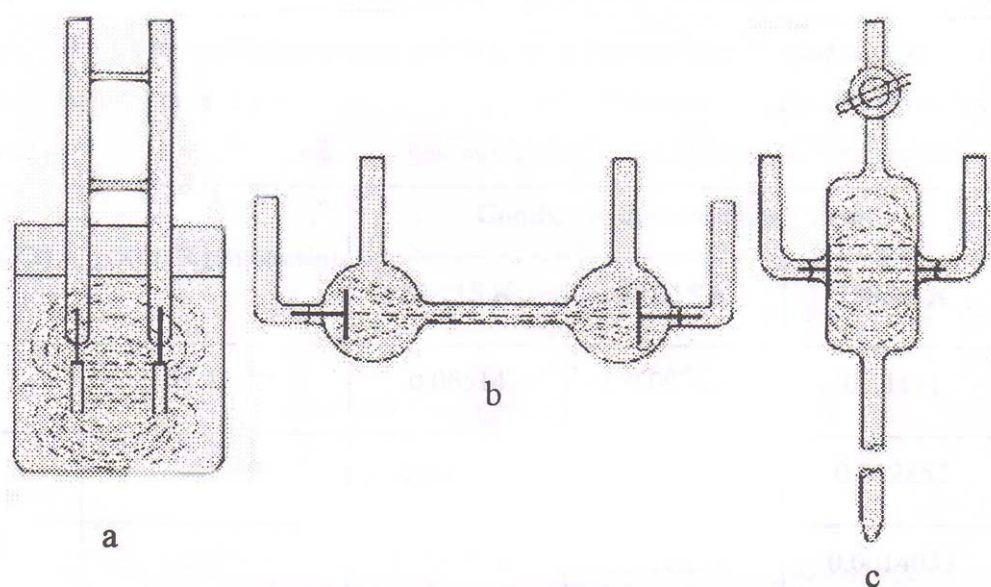
2.2.4. La célula de medida

Las células de medida pueden tener dos, tres o cuatro electrodos. La célula con la que se realizaron las medidas de este trabajo es del primer tipo. A continuación se explican brevemente las dos últimas y con más profundidad la primera.

Las células de tres electrodos se utilizan en circuitos RC. Consisten en dos electrodos dobles, con un electrodo central común a ambos; así se consigue reducir los errores causados por la polarización. Las células de cuatro electrodos se utilizan básicamente cuando se trabaja con corriente continua, o corriente alterna de baja frecuencia, para medir conductividades de disoluciones salinas. En este caso, los electrodos se sitúan separadamente.

Existen muchos diseños de células de dos electrodos, uno para realizar medidas en corriente alterna de baja o alta frecuencia y otros para medidas en corriente continua. Sea cual sea el tipo de medida, es necesario conocer la constante de célula que, como se definió anteriormente, es el cociente $C = L/S$, en donde L es la distancia entre los electrodos y S su sección. Sin embargo, en la práctica, para calcular la constante de célula, no se mide la longitud de los electrodos ni su sección, porque las líneas del campo eléctrico no están confinadas al espacio entre los electrodos, además éstos no se mantienen perfectamente paralelos y, por último, la forma del recipiente que contiene la muestra influye en el campo eléctrico.

Como ejemplo, se muestran tres formas distintas de células de dos electrodos.



Líneas de campo eléctrico a través de tres tipos de células

En la figura a) se muestran las líneas de campo eléctrico en una célula de conductividad similar a la que se usó en las medidas. Se observa como las líneas de campo no están confinadas al espacio que hay entre los electrodos. En este tipo de célula un pequeño cambio en la posición de los electrodos en la celda o en el nivel del líquido que se está midiendo puede modificar las líneas de campo y la constante de célula. Por esta razón la célula se ha de manejar con cuidado y hay que asegurarse de que el líquido cubra totalmente los electrodos en cada medida. También hay que procurar que la célula esté bien centrada y paralela al tubo que contiene la muestra. La figura b) es una célula en la que los electrodos están fijos y debido a la forma del tubo, no se puede medir la constante de célula de forma directa. En una célula como la que se muestra en la figura c), la forma del recipiente influye en la distribución de las líneas de campo eléctrico. Nuevamente ocurre que no es posible medir C directamente.

Como la conductividad específica está relacionada con la constante de célula y con la resistencia mediante la expresión (2.6), la manera de calcular la constante de célula es utilizando como patrón soluciones acuosas de KCl, que es la que recomienda la I.U.P.A.C. [Marsh, 1987], cuya conductividad específica es bien conocida (**Tabla 1**). Se elige esta sal porque es suficientemente soluble, no es higroscópica ni venenosa, es fácil conseguir una gran pureza y es estable tanto en estado sólido como en disolución.

Tabla 1: Valores de la conductividad específica de una disolución acuosa de KCl a distintas concentraciones y temperaturas. La constante de célula se determina utilizando disoluciones de este tipo. La manera de hacerlo es medir la resistencia de la célula que contiene dicha disolución, y calcular C a partir de la ecuación (2.6).

M (KCl)	g(KCl)/Kg(disolución)	Conductividad eléctrica (S/cm)		
		273.15 K	291.15 K	298.15 K
1.0	71.1352	0.06514	0.09781	0.11131
0.1	7.41913	0.007134	0.011163	0.012852
0.01	0.745263	0.0007733	0.0012201	0.0014083

2.3 *Teoría de la conducción térmica*

La conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en $W/(K \cdot m)$. También se expresa en $J/(s \cdot ^\circ C \cdot m)$.

Los mecanismos de transferencia de energía térmica son de tres tipos:

- Conducción térmica.
- Convección térmica.
- Radiación térmica.

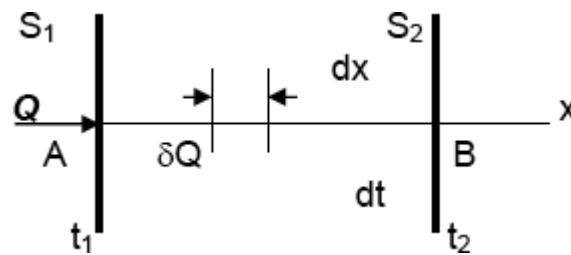
Cuando se calienta la materia, la energía cinética promedio de sus moléculas aumenta, incrementándose su nivel de agitación. La conducción de calor, que a nivel macroscópico puede modelizarse mediante la ley de Fourier, a nivel molecular se debe a la interacción entre las moléculas que intercambian energía cinética sin producir movimientos globales de materia. Por tanto la conducción térmica difiere de la convección térmica en el hecho de que en la primera no existen movimientos macroscópicos de materia, que sí ocurren en el segundo fenómeno. Todas las formas de materia condensada tienen la posibilidad de transferir calor mediante conducción térmica, mientras que la convección térmica en general sólo resulta posible en líquidos y gases. De hecho los sólidos transfieren calor básicamente por conducción térmica, mientras que para gradientes de temperatura importante los líquidos y los gases transfieren la mayor parte del calor por convección.

Por tanto, la conducción de calor es un mecanismo de transferencia de energía térmica entre dos sistemas basado en el contacto directo de sus partículas sin flujo neto de materia y que tiende a igualar la temperatura dentro de un cuerpo y entre diferentes cuerpos en contacto.

La transferencia de energía o calor entre dos cuerpos diferentes por conducción o convección requiere el contacto directo de las moléculas de diferentes cuerpos, y se

diferencian en que en la primera no hay movimiento macroscópico de materia mientras que en la segunda sí lo hay. Para la materia ordinaria la conducción y la convección son los mecanismos principales en la "materia fría", ya que la transferencia de energía térmica por radiación sólo representa una parte minúscula de la energía transferida. La transferencia de energía por radiación aumenta con la cuarta potencia de la temperatura (T^4), siendo sólo una parte importante a partir de temperaturas superiores a varios miles de grados Kelvin.

Supongamos que por los puntos A y B pasan planos perpendiculares a la dirección x , que determinan en el sólido las áreas S_1 y S_2 que poseen respectivamente, temperatura t_1 y t_2 (superficies isotermas).



Si la temperatura es función lineal de x , el gradiente de temperatura tendrá el mismo valor entre los puntos A y B. Llamando δQ a la cantidad de calor transmitida en un tiempo $d\tau$, en dirección x , por la superficie S , se cumple que:

$$\delta Q = \lambda \cdot S \cdot d\tau \cdot dt/dx$$

Si hacemos $S = 1\text{m}^2$; $\Delta t = 1^\circ\text{C}$; $\Delta x = 1\text{m}$; y $\Delta\tau = 1\text{seg.}$,

resulta $\delta Q = \lambda =$ coeficiente de conductividad térmica.

Podemos definir entonces el coeficiente de conductividad térmica como la cantidad de calor que se transmite en un segundo, a través de la unidad de superficie, entre dos planos paralelos distantes la unidad de longitud y cuando la diferencia de sus temperaturas es de 1K.

2.3.1. Coeficiente de conductividad térmica

Si despejamos el valor de λ de la expresión de Fourier tenemos:

$$\lambda = \frac{\delta Q \cdot dx}{S \cdot d\tau \cdot dt} \quad (2.55)$$

En el sistema internacional o SI, el que adopta en nuestro país para las normas IRAM, denominado SIMELA, el coeficiente de conductibilidad térmica será:

$$\lambda = \frac{J}{m \cdot K \cdot s} = \frac{W}{m \cdot K}$$

En otros sistemas las unidades de λ , son:

$$\lambda = \frac{\text{calorias} \cdot \text{centimetro}}{\text{centimetro}^2 \cdot \text{grado} \cdot \text{segundo}} = \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot K \cdot s}$$

O en el sistema técnico:

$$\lambda = \frac{Kcal}{m \cdot K \cdot h}$$

La conducción térmica es la forma de transmitir el calor en cuerpos sólidos; se calienta un cuerpo, las moléculas que reciben directamente el calor aumentan su vibración y chocan con las que las rodean; estas a su vez hacen lo mismo con sus vecinas hasta que todas las moléculas del cuerpo se agitan, por esta razón, si el extremo de una varilla metálica se calienta con una flama, transcurre cierto tiempo hasta que el calor llega al otro extremo. El calor no se transmite con la misma facilidad por todos los cuerpos. Existen los denominados "buenos conductores del calor", que son aquellos materiales que permiten el paso del calor a través de ellos. Los "malos conductores o aislantes" son los que oponen mucha resistencia al paso de calor.

La conductividad térmica – el coeficiente de conductividad térmica- es una propiedad intrínseca de la materia que controla la transferencia de calor, y que se define por la ecuación de Fourier. Si se considera una dimensión, el flujo de calor viene expresado por la ecuación:

$$\frac{dQ_x}{A dt} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.56)$$

En la que dQ es el calor que atraviesa la superficie medida de A bajo el efecto de un gradiente de temperatura en dirección normal a la misma. El flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura, y la constante de proporcionalidad, λ , es la conductividad térmica. El signo menos indica que el calor va siempre de las regiones más calientes hacia las más frías. La ecuación general de flujo de calor, considerando las tres dimensiones, se expresa

$$U = -\lambda \Delta T \quad (2.57)$$

En la que U es el vector flujo de calor y, λ , es ahora un tensor que depende de diferentes términos.

El sistema más empleado para la determinación experimental de la conductividad térmica es la sonda de hilo caliente.

La teoría que subyace en este método de medida está basada en las soluciones de la ecuación de calor de conducción para fuentes de calor lineales [Haarman, **1971**]. El caso más simple resuelve, en estado estacionario, el flujo de calor que pasa a través de una muestra infinita debido a una fuente de calor lineal, de diámetro infinitesimal y de longitud infinita. La muestra debe de estar en equilibrio térmico al inicio del experimento. Debido al flujo de calor, la temperatura de la sonda aumenta, y se mide en un espacio corto de tiempo. Hay que tener en cuenta que los valores de temperatura que se registran en los últimos segundos son los que corresponden realmente al calentamiento de la muestra; los primeros valores del aumento de temperatura corresponden al calentamiento propio de la sonda debido al flujo de calor. Considerando una conductividad térmica uniforme; es decir, independiente de la posición y de la temperatura, y sin fuentes de calor (no hay calor generado por la muestra), la ecuación del calor se reduce a [Necati, **1979**]:

$$\Delta^2 T = \frac{1}{\text{dif}} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Por otra parte el operador laplaciano en coordenadas cilíndricas, donde la temperatura varía en dirección radial, se define como:

$$\Delta^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

y la difusividad térmica, a_t , como:

$$a_t = \frac{\lambda}{C_p \rho}$$

El lado izquierdo de la Ec. **2.58** representa la ganancia de calor de la muestra por conducción y el lado derecho de la Ec **2.58** representa la tasa de variación de la temperatura con el tiempo en la muestra.

Finalmente, la Ec. **2.58** queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{a_t} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2.58)$$

en donde T depende de la distancia radial $r(m)$ y del tiempo $t(s)$.

La solución de una fuente de calor lineal continua para tiempos largos es:

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad (2.59)$$

donde, ΔT es el aumento de temperatura del hilo, q es el calor producido en el hilo por unidad de longitud, λ es la conductividad térmica del medio y t_1 y t_2 son los tiempos inicial y final del flujo de calor que atraviesa la muestra, debido a la fuente de calor lineal.

A partir de la ecuación **2.59** sólo con conocer los tiempos inicial y final y las temperaturas en estos instantes se puede obtener la conductividad térmica.

Si tenemos en cuenta que $q=V.I$

Reordenando la ecuación **2.59** y sustituyendo, la conductividad térmica se calcula a partir de:

$$\lambda = \frac{V.I}{4\pi L \left(\Delta T / \ln \frac{t_2}{t_1} \right)} \quad (2.60)$$

donde V (V) es el voltaje, I (A) es la corriente, L(m) es la longitud de la sonda, T (K) es la temperatura y t (s) es el tiempo.

Para que se cumplan las condiciones teóricas descritas anteriormente debe de haber una relación mínima entre la longitud (L) y el diámetro (Φ) del hilo de la sonda de conductividad térmica ($L/\Phi > 30-100$), que garantice que la conducción axial de la sonda es despreciable [Haarman, **1971**; Sweat y col., **1974**]. Además, el tamaño de la muestra debe de ser lo suficientemente grande como para que el aumento de temperatura en los bordes pueda considerarse también despreciable. La conductividad térmica puede verse afectada además por la humedad y el contacto de la resistencia entre la sonda y la muestra [Haarman, **1971**].

Otra desventaja de este método es que no se puede utilizar para sustancias líquidas no viscosas debido a las corrientes de convección que se generan alrededor de la sonda. Además, la conductividad térmica solo se mide en dirección radial a la sonda.

2.4. Viscosidad

La viscosidad es una magnitud de transporte de gran utilidad para el estudio de la estructura de los líquidos, para determinar sus interacciones de tipo físico, y también desde el punto de vista industrial, ya que es imprescindible en ingeniería química para el diseño de equipos que emplean fluidos.

La viscosidad es un parámetro que describe el grado de fricción en los líquidos. Cada vez que actúa una fuerza sobre una sustancia, las capas de moléculas que la conforman, se mueven unas contra otras. Entre las capas se produce una fricción, y a mayor fricción mayor es el valor de la viscosidad. La unidad en el sistema internacional para la viscosidad dinámica es Pa·s [Colliou, **1977**].

Cuando un fluido no tiene viscosidad se considera ideal, comportamiento al que se acercan más los gases debido a que su viscosidad es muy pequeña. A medida que aumenta la viscosidad, el rozamiento entre capas adyacentes lo hace también, así hasta

que no pueden moverse unas respecto de otras o lo hacen muy poco, es decir, en el límite estaríamos ante un sólido.

En el caso de líquidos no newtonianos, lo adecuado sería medir la viscosidad utilizando un reómetro, ya que si no podemos llegar a conclusiones erróneas.

Existen en la actualidad tres grandes grupos de viscosímetros, que son los viscosímetros capilares, de cuerpo descendente y rotacionales. Las medidas de viscosidad que presentamos las obtuvimos por medio de un viscosímetro rotacional cuyos principios de funcionamiento y descripciones explicamos a continuación.

2.4.1. Viscosimetría de rotación.

Los viscosímetros de rotación emplean la idea de que la fuerza requerida para hacer rotar un objeto inmerso en un fluido indica la viscosidad del mismo. Constan básicamente de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar y que pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de pequeño ángulo o un rotor en el interior de un cilindro. El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido.

Los primeros viscosímetros rotacionales fueron de cilindros concéntricos. Los fundamentos de este método fueron introducidos por Couette en 1888 y, en su honor, al flujo provocado entre los cilindros concéntricos se le llama *Flujo de Couette*.

El principio básico de funcionamiento de estos viscosímetros consiste en un motor de velocidad variable que hace girar un cilindro de radio R_1 sumergido en el líquido problema contenido en otro cilindro de radio R_2 , inmóvil, y se determina el valor del momento del par requerido para mantener la rotación constante.

El momento del par o torque (M) que se ejerce a causa de la rotación del cilindro sobre una capa cilíndrica de líquido situada a una distancia r del eje de rotación y a una altura h es,

$$dM = \tau \cdot dS \cdot r \quad (2.61)$$

$$M = \tau \cdot 2\pi r h \cdot r \quad (2.62)$$

de modo que el esfuerzo tangencial (τ) puede expresarse en función del momento del par medido como:

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 h} \quad (2.63)$$

Tomando coordenadas cilíndricas, el gradiente velocidad se expresa de la siguiente forma,

$$\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr} \quad (2.64)$$

siendo ω la velocidad angular. Sabiendo que para fluidos Newtonianos se cumple que

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr} \quad (2.65)$$

Introducimos (2.63) y (2.64) en la ecuación anterior (2.65) e integramos con las condiciones $\omega = 0$ para $r = R_1$ y $\omega = \Omega$ para $r = R_2$. De este modo obtenemos la relación siguiente:

$$\eta = \frac{M}{\pi h \Omega} \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2 \cdot R_2^2} \right) \quad (2.66)$$

Basándose en este principio, Stabinger desarrolló en el año 2000, un método de medida al que dio nombre. Solamente existe un equipo comercial que emplee este principio, el Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000.

3. Aspectos experimentales

3.1 Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras vamos a seguir 2 procedimientos distintos. En primer lugar preparamos disoluciones acuosas de sales de aluminio, líquidos iónicos “sintetizados” en el laboratorio a partir del líquido iónico comercial y su sal halogenada correspondiente (EMIM-Br + AlBr₃ y EMIM-Cl + AlCl₃) y líquidos iónicos comerciales (EMIM-BF₄ y EMIM-ES) y trabajamos con ellas a temperatura constante en función de la concentración. En segundo lugar trabajamos con líquidos iónicos comerciales puros en función de la temperatura.

3.1.1 Preparación de las sales de aluminio y los líquidos iónicos preparados en el laboratorio.

En primer lugar se prepararon disoluciones acuosas de sales de aluminio con cloro, bromo, yodo y nitrato. Con esto se pretende conseguir información acerca del comportamiento eléctrico de los precursores de algunos de los líquidos iónicos objeto de estudio, en concreto, EMIM-AlBr₄ y EMIM-AlCl₄. Para ello, se disuelven las sales inorgánicas en agua milli-Q hasta alcanzar la saturación. Las solubilidades de las tres sales son similares y las tres disoluciones alcanzan la saturación a una fracción molar próxima a 0,6.

Los diferentes líquidos iónicos con los que trabajamos son: dos diferentes mezclas de AlBr₃ y EMIM-Br, y otras dos mezclas de AlCl₃ y EMIM-Cl. Todos los compuestos usados son de Aldrich/Fluka y poseen una pureza mayor del 97% tal como se observa en la tabla 3.1. Los líquidos iónicos EMIM-AlBr₄ y EMIM-AlCl₄ son generados in situ en el laboratorio a partir de sus precursores según la reacción:

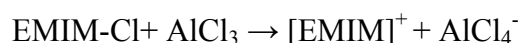
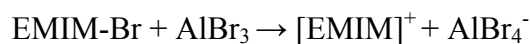


Tabla 3.1. Casa comercial y pureza de las muestras.

COMPUESTO	ORIGEN	PUREZA
AlBr_3	Aldrich	98%
AlCl_3	Aldrich	98%
AlI_3	Aldrich	98%
EMIM-Br	Fluka	97%
EMIM-Cl	Fluka	97%

Como se mencionó anteriormente, en los casos del EMIM- AlBr_4 y EMIM- AlCl_4 se prepararon disoluciones con distintas fracciones molares de sus dos precursores. Esto es debido a que el comportamiento de los líquidos varía en función de las fracciones molares de los precursores que los componen [Sanders, **1986** ; Holbrey, **1999**]. Así, para una fracción molar de la sal inorgánica mayor que 0,5 se comportan como ácidos de Lewis, si la fracción molar es 0,5 tiene un comportamiento neutro, mientras que si la fracción molar es menor que 0,5 se comporta como una base de Lewis. Para la preparación de los diferentes líquidos iónicos en el laboratorio hay que tener en cuenta los diagramas de fases para los distintos productos y asegurarse de que se trabaja con una composición adecuada, es decir, que sea líquido a temperatura ambiente. En el caso del EMIM- AlBr_4 (figura **3.1.1**) se observa que presenta dos zonas en las que el compuesto es líquido a temperatura ambiente [Holbrey, **1999**], que son las comprendidas entre 0,3-0,4 y 0,6-0,78.

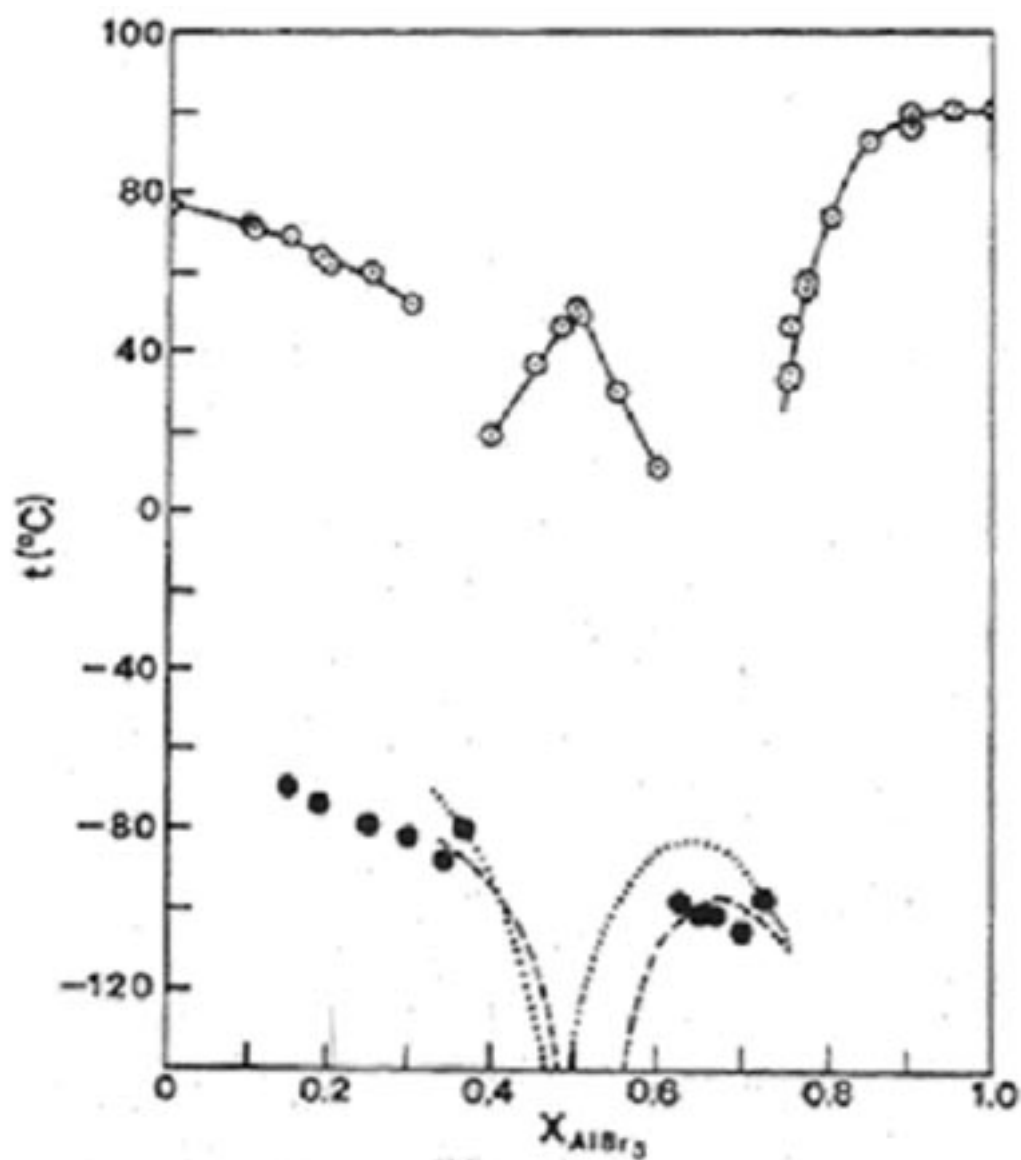


Figura 3.1.1. Representación de la variación de los puntos de fusión del EMIM- AlBr_4 en función de la fracción molar de bromuro de aluminio. [Sanders, 1986]

Ante esta situación, se prepara una muestra dentro de cada región para ver si hay alguna diferencia sustancial en el comportamiento del líquido, ya que una de ellas está dentro de la región ácida y la otra pertenece a la básica. Dentro de cada región el comportamiento va a ser sustancialmente similar, por lo que aquí se expondrán los resultados para fracciones molares de bromuro de aluminio 0,35 y 0,6.

En el caso del EMIM- AlCl_4 el diagrama de fases se muestra en la figura 3.1.2 [Holbrey, 1999]:

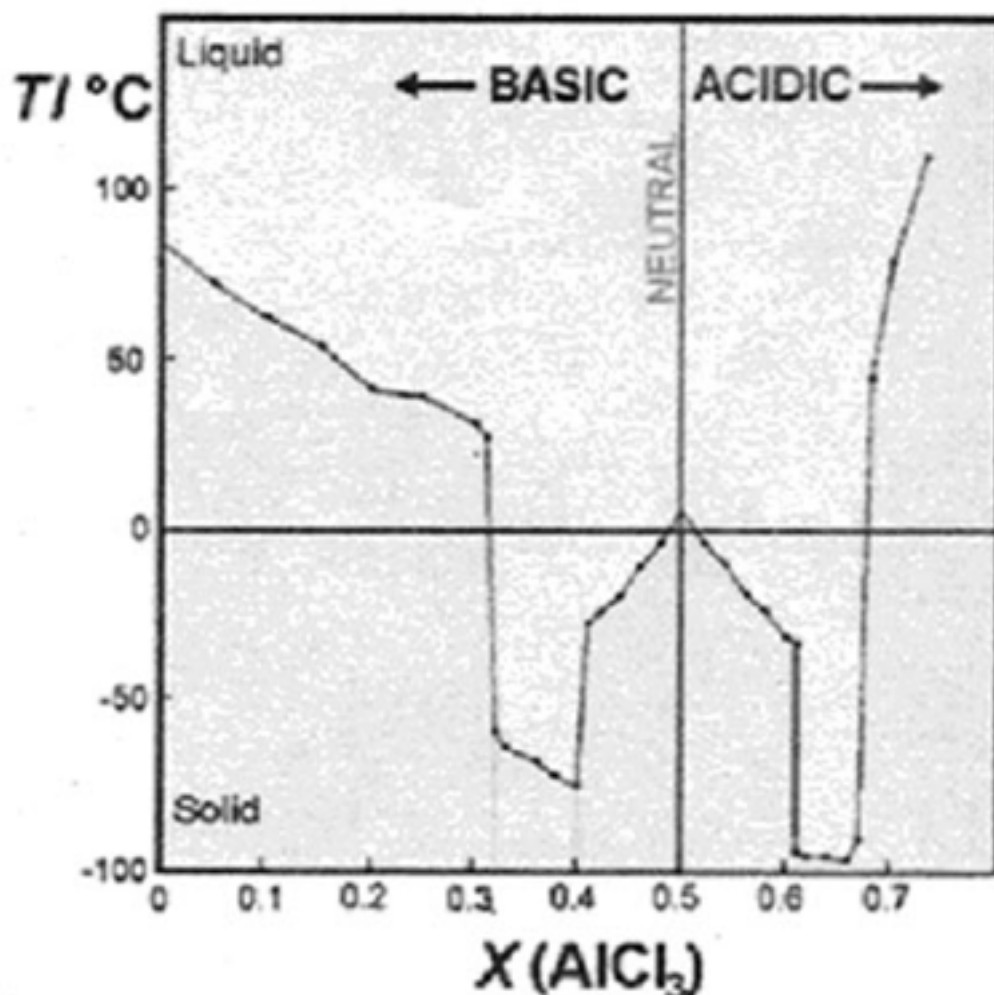


Figura 3.1.2. Representación de la variación de los puntos de fusión del EMIM- AlCl_4 en función de la fracción molar de cloruro de aluminio. [Holbrey, 1999].

En este caso la región ácida está situada en una franja de fracciones molares de cloruro de aluminio comprendida entre 0,32 y 0,4 mientras que la región básica está situada entre 0,6-0,68. Las composiciones que se presentan en este trabajo son de 0,33 y 0,6 en fracción molar de cloruro de aluminio.

Para comenzar a preparar los líquidos iónicos, pesamos las cantidades adecuadas de cada uno de los precursores en una balanza Mettler AT-201 con una sensibilidad de 10^{-4} g (en algún caso se utiliza una balanza Gram SV-500 con una precisión de 10^{-3} g). La precisión de las concentraciones calculadas en porcentaje de peso o fracción molar se estima que son superiores al 0,1% y 0,001 respectivamente.

Finalmente, una vez pesadas las cantidades adecuadas, se mezclan en un mortero de ágata en un proceso de homogeneización que dura no menos de 8 horas, dependiendo del líquido que se trate. Tanto en el caso del EMIM- AlCl_4 como en el caso del EMIM- AlBr_4 se mezclan a temperatura ambiente dos sólidos, y tras el proceso de homogeneización en el mortero de ágata la mezcla pasa a estado líquido. Este proceso hay que hacerlo en atmósfera inerte ya que sino el ión bromuro o cloruro en presencia de hidrógeno puede reaccionar para formar el ácido clorhídrico o bromhídrico (gas) con los peligros que eso conlleva. Debido a esto realizamos esta reacción en el interior de una bolsa comercial (atmosbag) proporcionada por la casa Aldrich, cuya función es permitir la manipulación de sustancias en atmósfera inerte. Se rellena de Argón debido a que las sustancias con las que estamos trabajando son altamente higroscópicas y por tanto absorben agua de la atmósfera con gran facilidad. Aún dentro de la bolsa introducimos los líquidos en tubos de ensayo y tapamos con la célula del conductímetro. Para mayor seguridad y minimizar el contacto con el aire envolvemos con parafilm la zona de contacto entre el tubo y la célula de conductimetría.

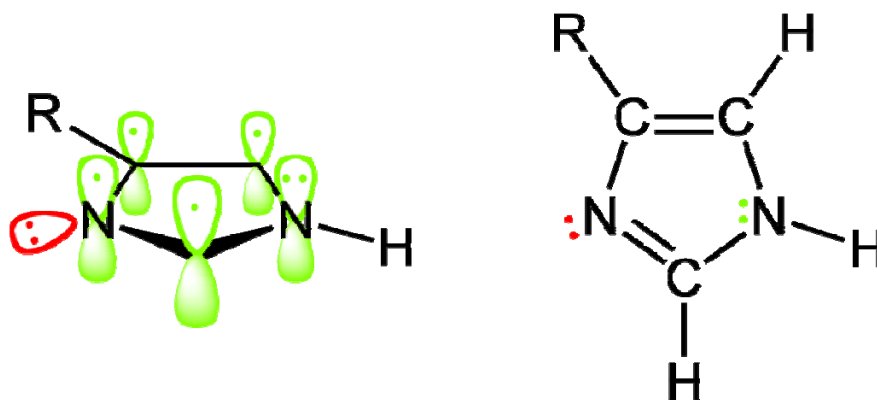
Una vez finalizadas las muestras comenzamos a trabajar con los líquidos iónicos preparados de manera inmediata.

3.1.2 Preparación de las muestras de los líquidos comerciales

Respecto a los demás líquidos iónicos utilizados ninguno de ellos es preparado en el laboratorio y son analizados tal y como se reciben de los diferentes fabricantes. Dividimos los compuestos por familias para hacer más sencilla la comparación de resultados posterior.

Imidazolios

El imidazol es un anillo de 5 miembros plana. Existe en dos formas tautoméricas equivalentes, debido a que el protón puede estar ubicado en cualquiera de los dos átomos de nitrógeno. El imidazol es un compuesto altamente polar, como se evidencia por un dipolo calculado de 3.61D. Es altamente soluble en agua. El compuesto está clasificado como compuesto aromático debido a la presencia de un sexteto de electrones π , que consta de un par de electrones del átomo de nitrógeno protonado y uno de cada uno de los cuatro átomos restantes del anillo.



El par de electrones no enlazante marcados en rojo no forma parte del sexteto aromático, es un grupo aceptor de protones que nos sirve para formar el catión imidazolio.

C_nMIM-BF₄

C _n MIM-BF ₄	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMIM-BF ₄	Iolitec	>98%	-	197,97	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂
BMIM-BF ₄	Iolitec	>99%	<250ppm	226.03	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂
HMIM-BF ₄	Iolitec	>99%	<250ppm	254.08	C ₁₀ H ₁₉ BF ₄ N ₂
MOIM-BF ₄	Iolitec	>99%	<250ppm	282.13	C ₁₂ H ₂₃ BF ₄ N ₂
DMIM-BF ₄	Iolitec	>98%	<0.1%	310,18	C ₁₄ H ₂₇ BF ₄ N ₂
dDMIM-BF ₄	Iolitec	>98%	<0.1%	338,24	C ₁₆ H ₃₁ BF ₄ N ₂
hDMIM-BF ₄	Iolitec	>98%	<0.1%	394,34	C ₂₀ H ₃₉ BF ₄ N ₂

C_nMIM-PF₆

C _n MIM-PF ₆	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMIM-PF ₆	Solvent Innovation	>99%	149.7 ppm	256.13	C ₆ H ₁₁ PF ₆ N ₂
BMIM-PF ₆	Iolitec	>99%	<250 ppm	284.18	C ₈ H ₁₅ PF ₆ N ₂
HMIM-PF ₆	Iolitec	>99%	<250 ppm	312.24	C ₁₀ H ₁₉ PF ₆ N ₂
MOIM-PF ₆	Iolitec	>99%	<250 ppm	340.29	C ₁₂ H ₂₃ PF ₆ N ₂
DMIM-PF ₆	Iolitec	>98%	<0,1%	368.34	C ₁₄ H ₂₇ PF ₆ N ₂
dDMIM-PF ₆	Iolitec	>98%	<0,1%	396.4	C ₁₆ H ₃₁ PF ₆ N ₂

EMIM-CnS

EMIM-CnS	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMIM-MS	Iolitec	>99%	<500 ppm	208.24	C ₆ H ₁₂ SO ₄ NO ₂
EMIM-ES	Solvent Innovation	>99%	<500 ppm	236.29	C ₈ H ₁₆ SO ₄ NO ₂
EMIM-BS	Merck	>98%	<1%	264.34	C ₁₀ H ₂₀ SO ₄ NO ₂
EMIM-HS	Merck	>98%	<1%	292.40	C ₁₂ H ₂₄ SO ₄ NO ₂
EMIM-OS	Merck	>98%	<1%	320.45	C ₁₄ H ₂₈ SO ₄ NO ₂
EMIM-DS	U. Vigo	-	-	-	C ₁₆ H ₃₂ SO ₄ NO ₂

EMIM-Halogenados

EMIM-X	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMIM-Cl	Solvent Innovation	>99%	<300 ppm	146.62	C ₆ H ₁₁ ClN ₂
EMIM-Br	Fluka	>97%	-	191.07	C ₆ H ₁₁ BrN ₂
EMIM-I	Iolitec	>98%	<0,5%	238.07	C ₆ H ₁₁ IN ₂

EMIM-Tosilato.

En este caso el anión se trata de un grupo funcional muy conocido como tosilato. Se prepara a partir de la sulfonación del tolueno haciéndolo reaccionar con ácido sulfúrico concentrado, para dar el ácido *p*-toluenosulfónico o ácido tosílico (TsOH).

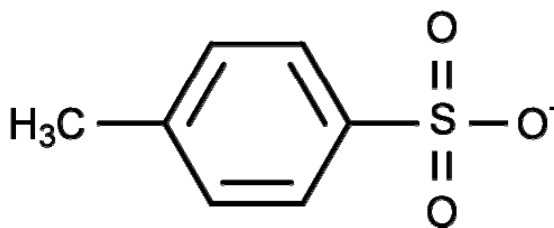


Fig. 3.1.2.1 Ión tosilato.

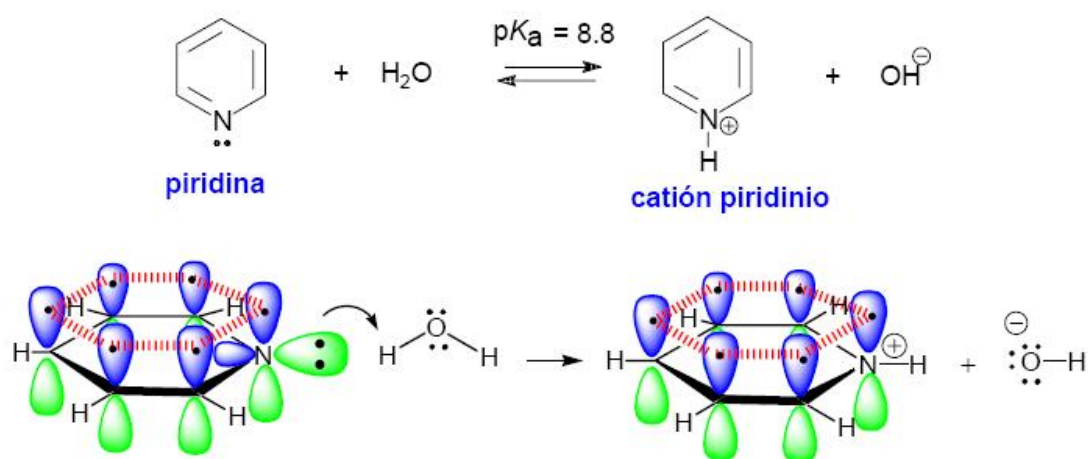
LI	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMIM-Ts	Solvent Innovation	>99%	835.4 ppm	282.36	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S

Ioduros

Ioduros	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
MMIM-I	Iolitec	>99%	<0.1%	223.98	C ₅ H ₉ N ₂ I
EMIM-I	Iolitec	>98%	<2500 ppm	238.07	C ₆ H ₁₁ N ₂ I
PMIM-I	Iolitec	>98%	<2500 ppm	252.10	C ₇ H ₁₃ N ₂ I
BMIM-I	Iolitec	>98%	<2500 ppm	266.12	C ₈ H ₁₅ N ₂ I

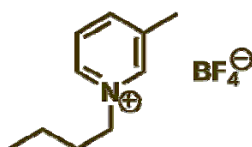
Piridinios

El piridinio es el ácido conjugado de la piridina y por lo tanto, es un catión. El mismo se produce debido a la protonación del nitrógeno anular como resultado de la adición de un sustituyente al nitrógeno anular. El par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno de la piridina no se encuentra deslocalizado y por lo tanto la piridina puede ser fácilmente protonada.



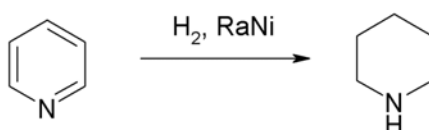
El par no enlazante de electrones del nitrógeno se encuentra en un orbital híbrido sp^2 situado en el plano del anillo aromático. La densidad electrónica asociada a este orbital no puede entrar en resonancia con el sistema de orbitales p deslocalizados porque se encuentra situado perpendicular a éstos.

Piridinios	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EMPY-ES	Solvent Innovation	>99%	472.0 ppm	247.31	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ S
BMPY-BF ₄	Solvent Innovation	>99%	672.2 ppm	237.13	C ₁₀ H ₁₆ BF ₄ N

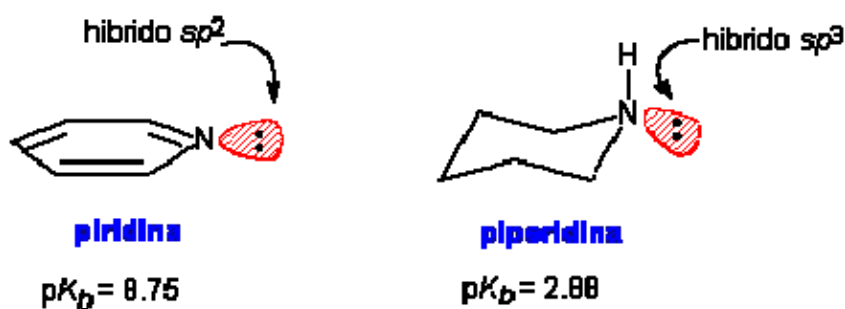
Fig. 3.1.2.2. BMPY- BF_4

Piperidinios

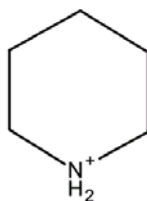
La piperidina es normalmente producida por la hidrogenación de la piridina según la reacción



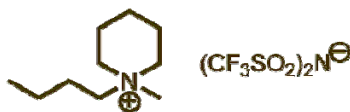
En la piridina, el par de electrones no enlazantes ocupan un orbital con hibridación sp^2 y en la piperidina ocupan un orbital con hibridación sp^3 . Cuanto mayor es el carácter s de un orbital, mayor es la atracción que ejerce el núcleo sobre los electrones. En la piridina, el par electrónico solitario está en un orbital con más carácter s que el orbital que ocupa el par de electrones solitarios de la piperidina y por tanto los electrones están menos disponibles para unirse al protón.



El catión piperidinio es el ácido conjugado de la piperidina.

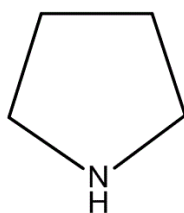


Piperidínios	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
BMPP-NTf ₂	Iolitec	99%	-	436.44	C ₁₂ H ₂₂ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂

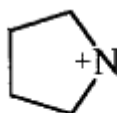
Fig. 3.1.2.3. BMPP-NTf₂

Pirrolidínios

Los pirrolidínios son aminas heterocíclicas que tienen un anillo saturado de cinco miembros. Esta estructura cíclica está compuesta de un átomo de nitrógeno y cuatro de carbono. Químicamente son consideradas como compuestos orgánicos heterocíclicos y compuestos heterocíclicos nitrogenados.



El catión pirrolidinio es el ácido conjugado de la pirrolidina.

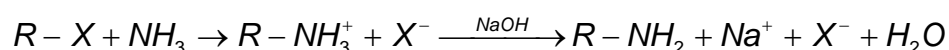


Pirrolidínios	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
MPRI-NTf ₂	Iolitec	99%	-	408.38	C ₁₀ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂

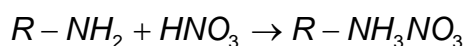
Fig. 3.1.2.4. MPRI-NTf₂

Nitratos de amonio

Estos compuestos se caracterizan por tener un ión nitrato como anión y un ión amonio sustituido en una de sus posiciones de enlace por una cadena alquílica. Para formar el catión, la reacción clásica de obtención sería una reacción de amoniaco con halogenuros de alquilo. El amoníaco reacciona con los halogenuros de alquilo para formar, en primer lugar, una sal de alquilamonio, de la que puede liberarse la amina (base débil), por tratamiento con hidróxido sódico (base fuerte), según la reacción:



Esta amina se puede hacer reaccionar en medio ácido y se forma la sal de amonio correspondiente.



Nitratos de amonio	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
EAN	Iolitec	>97%	<2%	108.09	C ₂ H ₈ N ₂ O ₃
PAN	Iolitec	>97%	<2%	122.12	C ₃ H ₁₀ N ₂ O ₃
BAN	Univ. Paris	>97%	<2%	136.10	C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₃

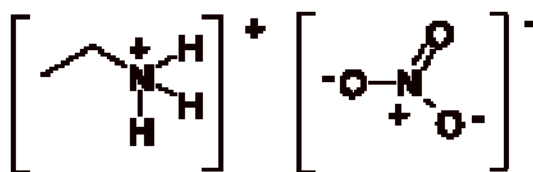
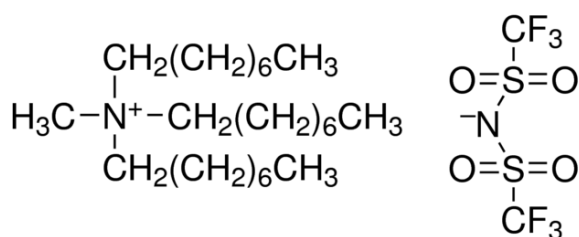


Fig. 3.1.2.5. Nitrato de etil amonio (EAN)

OMA-NTf₂ Methyl-trioctyl-ammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide

Este líquido iónico se diferencia bastante de los demás en la estructura. Al igual que en el caso anterior el catión es un ión amonio, pero en este caso se haya trisustituido por una cadena alquílica de ocho carbonos y un grupo metilo. El anión es una imida con 2 grupos sulfonilos sustituidas en una de sus posiciones por un grupo trifluorometil. Su fórmula sería la siguiente:

Fig. 3.1.2.6. OMA-NTf₂

LI	Proveedor	Pureza	%H ₂ O	PM	Fórmula
OMA-NTf ₂	Solvent Innovation	>98%	139 ppm	648,85	C ₂₇ H ₅₄ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂

Para trabajar con todos estos líquidos los introducimos en una cabina de atmósfera inerte con sílica gel y hacemos pasar una corriente de aire seco o argón hasta que la humedad ambiental sea inferior al 10%.



Fig. 3.1.2.7. Cabina de atmósfera inerte

Para realizar esta medida utilizamos un higrómetro Kestrel 3500 con una incertidumbre del 0,1%. Una vez obtenida la humedad ambiental deseada, abrimos el recipiente de la muestra con la que se desea trabajar y se pasa a un tubo de ensayo limpio. Introducimos la célula de medida de conductividad y sellamos el tubo con parafilm para aislar el producto, en medida de lo posible, de la humedad ambiental del laboratorio. Una vez realizados estos pasos nos encontramos en disposición de conectar la célula al conductivímetro y proceder con las medidas. Es importante asegurar la humedad relativa de la cámara ya que los líquidos iónicos son bastante higroscópicos en general [Cuadrado-Prado et al., 2009], aunque esta propiedad puede variar en función del líquido utilizado (los formados por el anión tetrafluoroborato suelen tener un marcado carácter higroscópico mientras que los formados por el anión

hexafluorofosfato son mucho menos adsorbentes de la humedad ambiental). Para verificar que la humedad ambiental es un parámetro importante a vigilar, realizamos una comprobación experimental en el laboratorio, en la que medimos la variación de masa (debida a la absorción de agua) de la familia de compuestos del $C_nMIM-BF_4$ a medida que aumenta la humedad relativa ambiental y la variación de masa con el tiempo para una humedad relativa constante del 100% para diferentes líquidos iónicos empleados en este trabajo. Los resultados se muestran en las figuras 3.1.2.8 y 3.1.2.9.

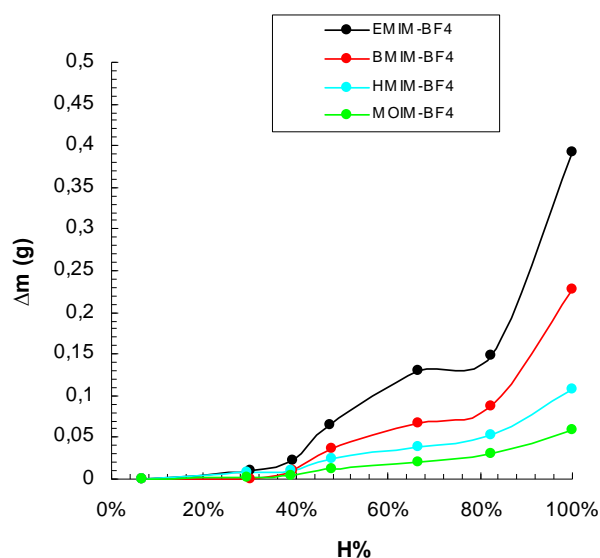


Fig. 3.1.2.8. Representación del aumento de masa de diferentes líquidos iónicos en función de la humedad relativa a temperatura ambiente.

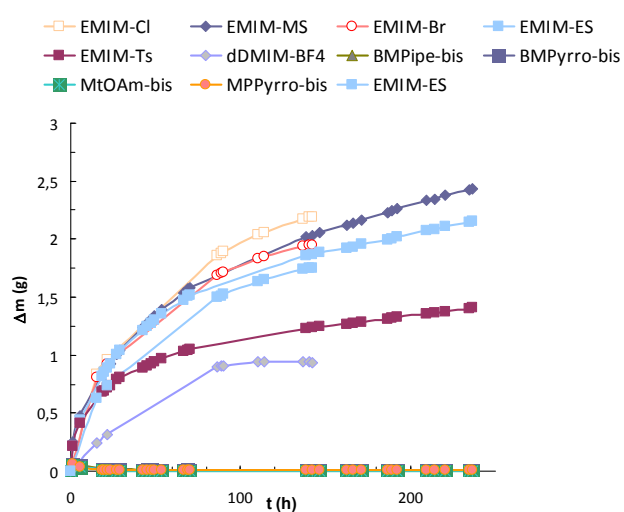
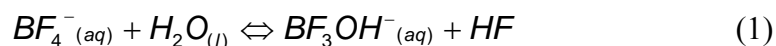


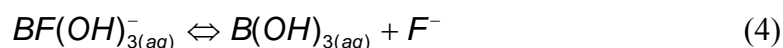
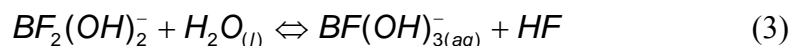
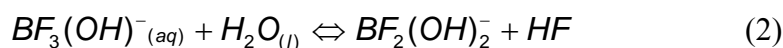
Fig. 3.1.2.9. Representación del aumento de diferentes líquidos iónicos en condiciones de humedad relativa del 100% en función del tiempo.

En ambas gráficas se puede observar claramente el carácter higroscópico de esta familia de líquidos iónicos. Esta es la razón de que para trabajar con estos líquidos iónicos fijemos unas condiciones ambientales con una humedad relativa igual o menor al 10%.

En cuanto a la estabilidad química, hay que tener en cuenta que los LI que tienen como anión el BF_4^- o el PF_6^- son ligeramente sensibles a la hidrólisis. Esta tendencia se manifiesta sobre todo a temperaturas elevadas, pero diversos autores [Archer et al., 2005; Freire et al., 2010] han comprobado que se produce una cierta hidrólisis a temperatura ambiente, según la reacción:



Sucesivas hidrólisis podrían tener lugar según las siguientes reacciones:



Aunque el porcentaje de moléculas de BF_4^- que se hidrolizan es bajo, y estiman que es inferior al 15 %. Diversos autores han estimado la variación de las propiedades físicas debido a la hidrólisis, situándose por debajo del 0,5 % para la conductividad [Stoppa et al., 2009]. Por lo tanto, consideramos que la hidrólisis que experimentan las moléculas de BF_4^- y PF_6^- puede conducir a una cierta dispersión de los resultados pero no a grandes variaciones como corrobora la comparación de los resultados de propiedades físicas medidas por diferentes grupos de investigación [Cabeza et al., 2011]. En cuanto a los LI de la familia de los alquil sulfatos, son estables químicamente a las temperaturas de trabajo, si bien también sufren hidrólisis en medio ácido y a elevadas temperaturas. A medida que aumenta la cadena alquílica del anión la sensibilidad hacia la hidrólisis es mucho menor [Wasserscheid et al., 2002; Himmeler et al., 2006].

En el caso de las muestras de conductividad térmica realizamos el mismo proceso en la cabina de atmósfera inerte e introducimos unos 40 ml aprox. en la celda de medida hasta cubrir completamente el hilo de platino.

Si queremos trabajar en el viscodensímetro, introducimos la muestra en un vial sellado para evitar en todo momento el contacto con el aire. Una vez que la muestra esta preparada extraemos 3 mililitros de muestra con una jeringuilla, eliminamos el aire que pueda haber en el LI (este provocaría variaciones en los valores obtenidos para

viscosidad y densidad) e introducimos la muestra en el circuito del equipo para poder realizar la medida.

3.2 METODOS OPERATIVOS

3.2.1 Medidas de conductividad eléctrica.

Antes de cada medida se calibra el aparato, para ello se utilizan las dos más concentradas de las tres disoluciones patrón. La primera es una disolución 0,0010 M y su conductividad a 25,0°C es 147 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, la segunda es una disolución 0,0100 M de KCl, y su conductividad a esa temperatura es 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$, por último la tercera disolución es 0,100 M de KCl y su conductividad es de 12,88 mS/cm a 25,0°C. Las tres disoluciones son proporcionadas por CRISON y poseen un margen de error del 1%. Se escoge esta sal debido a sus propiedades, características de un patrón primario, ya que es suficientemente soluble, no es higroscópica ni venenosa, es fácil conseguir una gran pureza y es estable tanto en estado sólido como en disolución. Esta calibración la realizamos semanalmente.

Cuando se va a realizar una medida, la célula puede tener restos de la última muestra que se midió, por lo que se hace necesaria una cuidadosa limpieza de la misma para evitar errores en el calibrado. En primer lugar se introduce en un tubo con etanol y se agita con fuerza, con el fin de que arrastre los restos de la muestra anterior. Al retirar la célula del etanol, se “airea” con ayuda de una bomba de aire frío, ya que como el etanol es un líquido volátil, esto ayuda a su evaporación. No obstante, hay que tener cuidado porque la célula no puede mantenerse seca durante mucho tiempo, debido a que podría deteriorarse. Para calibrar se fija el termostato a 25,0°C y se corrobora que, efectivamente, la temperatura sea adecuada con ayuda de un termómetro externo. Se introduce la disolución patrón en el baño y se deja estabilizar la temperatura para darle tiempo a alcanzar los 25,0°C. Se utilizan dos tubos de ensayo, uno para la limpieza de la célula y otro para el calibrado. Tras haberla limpiado con etanol se sumerge la célula en el tubo de limpieza, que contiene la solución del calibrado anterior; se agita y se deshecha este líquido. Se vacía el tubo que contiene la solución del calibrado anterior en el tubo de limpieza y se vuelve a agitar. Por último, se llena el tubo de calibrado con disolución patrón recién cogida de la botella, y se procede al calibrado.

Este protocolo se repite en cada calibrado, para que no quede ningún resto de la muestra anterior en la célula y la calibración sea correcta. Para medir la muestra, después de cada medida se lava la célula con etanol y se “airea” para proseguir con las medidas.

Una vez que la temperatura de la muestra es estable, se procura medir la conductividad en el menor intervalo de tiempo para evitar efectos indeseados que puedan modificar los valores que se obtienen.

En el caso de los trabajos previos en los que realizamos diluciones con agua, se trabaja en primer lugar con los líquidos puros, que se van diluyendo con agua Milli-Q para obtener el siguiente valor de concentración. Para ello se retira la célula con mucho cuidado, evitando arrastrar restos de la muestra para que la variación en la masa se minimice. No obstante, se vuelve a pesar el tubo y se anota el dato. A continuación se calcula la cantidad de agua mili-Q que es necesario añadir a la muestra para obtener la concentración deseada, teniendo en cuenta las posibles variaciones de masa habidas en cada caso, ya que se trata de líquidos de elevada viscosidad y las pérdidas son inevitables. La muestra es pesada antes y después de cada medida para poder determinar las pérdidas ocurridas y poder corregir la concentración.

En el presente trabajo se utilizaron dos células de conductividad diferentes: Una célula conductividad media (modelo 52-92, 0,02-200 mS/cm) y una segunda célula de baja conductividad (modelo 52-95, 0.0001-10 mS/cm). Para calibrar la célula de baja conductividad utilizamos los 2 primeros patrones descritos (los que poseen menor conductividad) y para calibrar la célula de alta conductividad utilizamos los 2 últimos (aquellos con mayor conductividad). Una vez calibrado el equipo, preparamos la muestra con la célula de medida en la cabina de atmósfera inerte tal y como comentamos en el apartado interior. Finalmente, realizamos las medidas en función de la temperatura siguiendo el método isoterma. Para ello fijamos una temperatura y esperamos un mínimo de 15 minutos para dar tiempo a la homogeneización térmica de la muestra y a que ocurran las posibles reorganizaciones estructurales, y así asegurarnos de la correcta estabilización de la lectura. El tiempo de espera varía en función del rango de temperatura y la muestra con la que trabajamos, pudiendo ampliarse a más de 30 minutos. Es importante asegurarse de que la lectura es estable antes de proceder a anotar el dato correspondiente. A continuación se muestra la variación de la conductividad con el tiempo para el EMIM-Br en estado líquido, en el punto de fusión y en estado sólido.

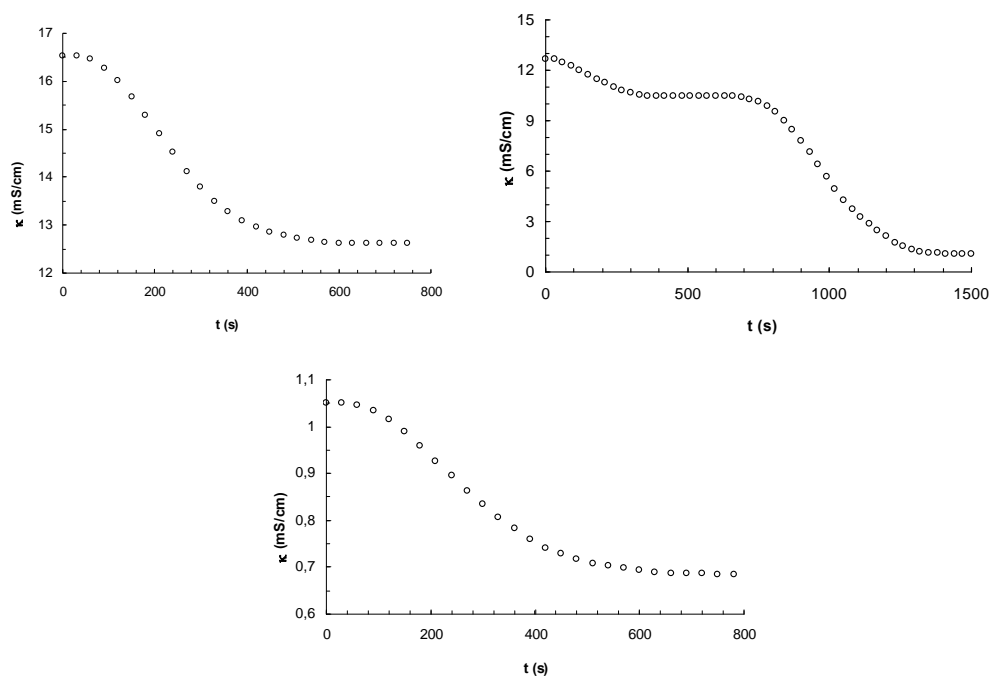


Fig. 3.2.1.1. Representación de la variación de κ del EMIM-Br con el tiempo a temperatura constante. En la primera figura el EMIM-Br se encuentra en estado líquido, en la segunda figura en la transición sólido-líquido y en la tercera en estado sólido.

3.2.1.1. Crison GLP 31

Las medidas se realizaron con un conductímetro comercial de Crison, modelo GLP 31.



Figura 3.2.1.2. Montaje experimental para realizar las medidas de conductividad.

Este equipo funciona con corriente alterna de 500 Hz (por lo tanto esta en el rango de bajas frecuencias) y voltaje 4,5 V en todo el rango de medida. La precisión del aparato depende de la célula de medida utilizada, en nuestro caso es mejor del 1% para cada medida individual, pero teniendo en cuenta la poca reproducibilidad de las medidas de conductividad eléctrica y la incertidumbre asociada al calibrado, se puede decir que la reproducibilidad de cada medida es, en términos de valor absoluto, mejor del 5% del valor otorgado en cada caso.

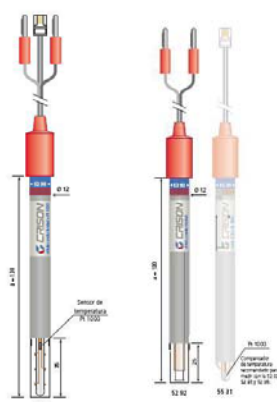


Figura 3.2.1.3. Células de medida del GLP 31

La célula es un modelo 52-92 (mostrada en la figura 3.2.1.3), diseñada para medir conductividades medias, concretamente desde $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ hasta $200 \text{ mS}/\text{cm}$ (siempre que se utilice el patrón de $12,88 \text{ mS}/\text{cm}$ para calibrar); en caso de no utilizarlo, el valor máximo que se puede medir es, aproximadamente, $75 \text{ mS}/\text{cm}$. La constante de célula es $C \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ y esta hecha de vidrio y óxido de platino.

En la medida de las conductividades se utilizó un termostato JULABO F25, que tiene una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, para estabilizar la temperatura de las muestras. Para mayor seguridad empleamos también un termómetro externo CRISON T-637 con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ situado a menos de 1 cm de la muestra. El calibrado de ambos termómetros se hizo con un termómetro ANTON-PAAR MODELO DT 100-30 cuya precisión es de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

3.2.2 Medidas de conductividad térmica

El equipo viene calibrado de fábrica y no hace falta recalibrarlo antes de cada medida. En caso de ser necesario disponemos de un calibrado informático

proporcionado por el fabricante para la restauración de los parámetros originales de operación del equipo. En primer lugar verificamos con agua y etanol el correcto funcionamiento y la exactitud de la medida. Para realizar la medición en la muestra, desconectamos la célula de medida del cuerpo del equipo y la introducimos en la cabina de atmósfera inerte que cerramos. Una vez que las condiciones de humedad son las adecuadas, introducimos el líquido iónico en la célula de medida y cerramos. La celda de conductividad posee unas aberturas en su cara superior que permiten el contacto del aire atmosférico con la muestra. Para minimizar la posibilidad de contacto con la humedad del aire rodeamos dicha célula con un capuchón en el que introducimos gel de sílice para evitar que dicha humedad esté en contacto con la muestra. Realizados estos pasos, extraemos la célula de medida de la cabina y, manteniéndola siempre en posición vertical, la conectamos al cuerpo del equipo para poder medir.

3.2.2.1. Thermal conductivity measuring system LAMBDA

El equipo experimental utilizado para la medición de la conductividad térmica es un *thermal conductivity measuring system LAMBDA* fabricado por la casa F5 Technologie. Este equipo está compuesto por una célula de medida que consta de un hilo de platino de 100 μm de grosor que permite trabajar a una temperatura máxima de 200°C y un termostato independiente JULABO F25, con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Este equipo realiza las mediciones basado en el método del *hilo caliente* para obtener una determinación directa de los valores de la conductividad térmica.

La medición de la temperatura se realiza a través de una Pt100 de 4 hilos con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. La reproducibilidad del equipo es de $\pm 1\%$.



Fig. 3.2.2.1. Equipo para la medida de conductividad térmica.

3.2.3 Medidas de viscosidad

Como en los casos anteriores, los líquidos iónicos se manipulan en el interior de una cabina de atmósfera inerte en donde la humedad es despreciable (<10%).

Las muestras (líquidos iónicos puros) se introducen por el extremo inferior del viscodensímetro, en contra de la gravedad, utilizando una jeringuilla de plástico de 5 mL, cuyo émbolo se empuja lentamente mojando perfectamente las paredes de la célula para evitar la formación de microburbujas que falsearían el dato obtenido.

El calibrado de este equipo se realiza con periodicidad anual. Se comprueba trimestralmente el estado del equipo con los fluidos de referencia de SH Calibration Service GmbH M114 y C117.

3.2.3.1. Anton Paar SVM 3000 stabinger viscometer

Este equipo mide la viscosidad y la densidad de la muestra. Consta de dos celdas que se llenan en la misma fase de trabajo y la medición se realiza también a la vez. Las celdas están termostatizadas por efecto Peltier en un rango de entre 15°C y 105°C, aunque este rango se puede ampliar calentando (o enfriando) la celda mediante un termostato externo. La medida de la temperatura tiene una incertidumbre de 0,02°C. La medida de la densidad se basa en el tubo vibrante, siendo la resolución en la medida de la densidad es $1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y su incertidumbre es de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.



Figura 3.2.3.1. Anton Paar SVM3000

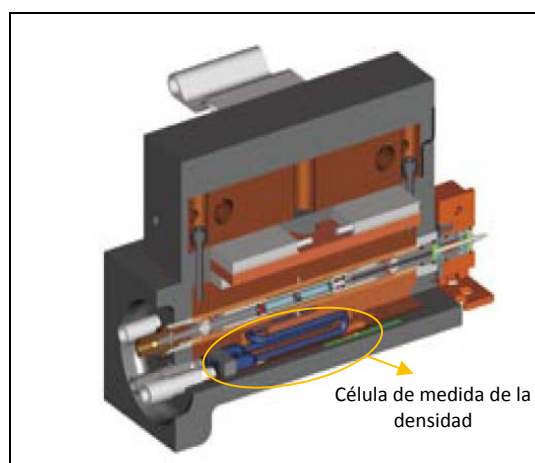


Figura 3.2.3.2. Esquema interior del viscodensímetro SVM3000

El viscodensímetro Stabinger SVM 3000 (*figuras 3.2.3.1 y 3.2.3.2*) es un viscosímetro de rotación con geometría cilíndrica. La célula de medida de viscosidad está construida según el principio de Couette modificado, con un tubo exterior en rápida rotación y un rotor de medición interior, con una rotación más lenta inducida por la viscosidad del líquido que se desea medir. Un esquema de esta célula de medida con sus partes se muestra en la figura **3.2.3.3**.

Según el principio de Stabinger, la velocidad de deformación es producida por un tubo que rota a velocidad constante, dentro del cual se encuentran la muestra y un rotor coaxial.

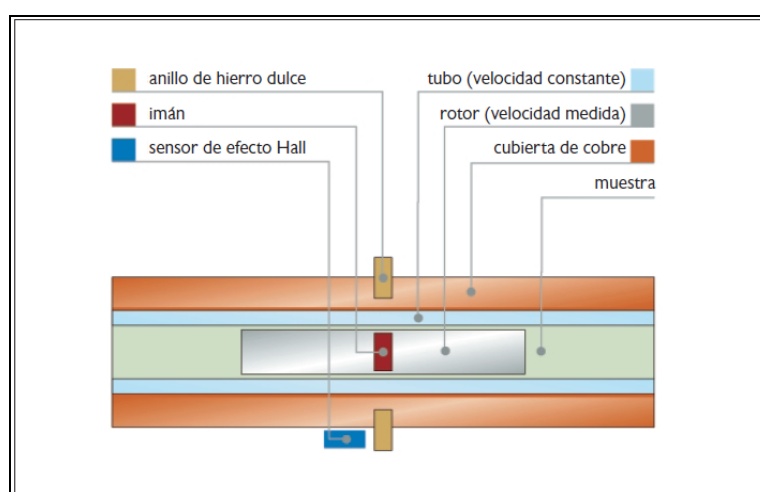


Figura 3.2.3.3. Esquema y partes que componen la célula de medida de viscosidad del SVM3000

La celda de medición está en el interior de un bloque de cobre que incluye un anillo de hierro. La fricción entre el tubo y la muestra hace rotar la muestra, la cual a su vez hace rotar el rotor. Este rotor no lleva cojinetes y flota libremente dentro de la muestra. Se mantiene en el centro porque es extremadamente ligero, su densidad siempre es más baja que la densidad de la muestra, y, a alta velocidad, la fuerza centrífuga empuja las piezas más pesadas hacia afuera, pero el rotor siempre se mantiene en el centro. Esto también hace que el instrumento sea insensible a las vibraciones. Además, el imán que lleva incorporado el rotor también ayuda a mantenerlo en posición axial atraído por el anillo de hierro del bloque de cobre. Este imán ejerce una acción de frenado al inducir el campo magnético creado por él corrientes parásitas en el bloque de cobre. Esto produce una diferencia de velocidad entre el tubo externo y el rotor interno, cuyo valor es inversamente proporcional al valor de viscosidad de la muestra (ver ecuación **2.66**). El pequeño imán del rotor tiene una

tercera función, ya que un sensor con efecto Hall, mide la frecuencia del campo magnético rotacional. El par de frenado de la corriente parásita es función directa de la velocidad. El torque de la corriente inducida se mide con una resolución de 50 pN·m. El pequeño volumen de la muestra permite cambios de temperatura extremadamente rápidos mediante la célula Peltier y tiempos de equilibrio cortos.

Como ya explicamos, este equipo permite medir a presión atmosférica en un amplio rango de temperaturas (entre 15°C y 105°C) y un muy amplio rango de medida de viscosidad (entre 0,2 mPa·s y 20 Pa·s). La reproducibilidad en la viscosidad dinámica es mejor del 0,35 %.

3.2.4 Medidas de rayos X.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más ampliamente usadas en el estudio de sólidos cristalinos, aunque también encuentra aplicaciones en análisis de estados desordenados (e incluso en fase líquida). Constituye una metodología veterana, aunque no paran de mejorarse continuamente los aparatos destinados a tal fin. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915), quienes diseñaron experiencias de difracción y reflexión de rayos X por materiales cristalinos que permitieron mostrar la naturaleza electromagnética de esta radiación (y la ordenada microestructura de los cristales).

En la actualidad, la difracción de rayos X tienen muchas aplicaciones en el estudio de la materia sólida: Unas veces a partir de mezclas de polvo mono o policristalinas y otras a partir de cristales con menos de un milímetro de diámetro, pueden realizarse estudios no destructivos de diversos tipos:

- Análisis cualitativo
- Análisis cuantitativo
- Análisis microtextural
- Tamaño de cristalito= mosaico= dominio coherente (Cristalinidad)
- Deformación no homogénea (strain)
- Tensores de dilatación térmica (termodifracción)
- Cambios de fase (reacciones en estado sólido, procesos secuenciales)
- Análisis estructural (Posiciones atómicas, oscilaciones atómicas de carácter térmico, desorden posicional, etc.)

Nuestros análisis se realizan en los Servicios de Apoyo á Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña. Para ello preparamos viales de plástico de 2 mL en la cabina de atmósfera inerte de nuestro laboratorio a partir de la botella del producto comercial del líquido iónico (sólido a temperatura ambiente). Estos viales a su vez son cerrados con parafilm para minimizar su contacto con el aire y lo llevamos al SAI para analizar. A la hora de realizar la medida experimental se introduce sílica gel en la cabina de medida y se minimizan los tiempos de manipulación para evitar el contacto con el aire. Además, en medidas largas, se cubre el porta-muestras con un filme impermeable al aire pero transparente a los rayos X. Los difractogramas de rayos X con variación de temperatura in situ se realizan en el Servicio de Rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela.

3.2.4.1 Siemens D5000.

Para poder conocer la estructura de los líquidos iónicos (sólidos a temperatura ambiente) llevamos diferentes muestras a los SAI de la Universidad de A Coruña para analizarlos por rayos X. El equipo disponible en el SAI para la realización de este tipo de ensayos es un SIEMENS D5000 con las siguientes características:

- Geometría: Bragg-Brentano
- Longitudes de onda: 1,540596 Å (Cu-K_{α1}), 1,544493 Å (Cu-K_{α2})
- Parámetros de funcionamiento del tubo: 40 kV, 30 mA
- Intervalo de barrido (2 theta): 2 - 25 °
- Radio del goniómetro: 250 μm
- Tamaño de salto (step-size): 0,005 °
- Tiempo de salto (Time per Step): 5 s [tiempo total para cada difractograma en el modo más preciso: 6h 23 min]
- Monocromador secundario de grafito
- Portamuestra con o sin rotación

3.2.4.2 Bruker Kappa-APEX-II.

Las medidas de difracción de polvo cristalino realizadas en la Universidad de Santiago fueron hechas con un difractómetro tipo “Bruker Kappa-APEX-II”, equipado con un tubo de Rayos X de Molibdeno operando a 50 Kv y 30 mA, y un detector bidimensional de tipo “APEX-II”. Los Rayos X se obtuvieron de un tubo sellado de Mo y la radiación fue tratada con un monocromador de grafito ($\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,71073 \text{ \AA}$). Las muestras fueron giradas durante la medida para obtener los perfiles de pico más óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de la orientación preferente. Las muestras fueron montadas en capilares de vidrio de 0,7 mm de diámetro.

Este aparato nos permite trabajar en un rango de temperatura que abarca desde 77 K hasta 400 K y nos permite modificar la rampa de enfriamiento desde una velocidad muy lenta (0,1 K/s) hasta la velocidad más alta (se puede congelar directamente la muestra con vapor de nitrógeno líquido, equivalente a una velocidad de 100 K/s).

4. Resultados experimentales

4.1 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

4.1.1 Disoluciones acuosas de sales de aluminio y líquidos iónicos.

En primer lugar vamos a comentar los resultados experimentales obtenidos en los trabajos previos realizados en el laboratorio para las sales halogenadas de AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 y nitrato de aluminio AlNO_3 desde la disolución saturada hasta dilución infinita en agua milli-Q. Todos los resultados presentados en este trabajo fueron medidos a $25,0^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Se muestran en primer lugar tablas con los valores experimentales de la conductividad eléctrica, κ , cubriendo todo el rango de concentraciones para cada sal de aluminio analizada (Tablas **4.1**, **4.3**, **4.5** y **4.7** respectivamente), y a continuación, una gráfica en la que se representa el valor de la conductividad en mS/cm frente a la fracción molar del ión Al^{+3} (Figuras **4.1**, **4.3**, **4.5** y **4.7** respectivamente). A continuación se presentan tablas de los valores de la conductividad equivalente (Λ), que se define como $\Lambda = \kappa/c$ (donde c es la concentración equivalente), frente a los valores de c en eq.mol/L del ión Al^{+3} (Tablas **4.2**, **4.4**, **4.6** y **4.8** respectivamente). Por último representamos gráficamente Λ vs. \sqrt{c} (Figuras **4.2**, **4.4**, **4.6** y **4.8** respectivamente) para las concentraciones donde el intervalo es lineal.

AlBr₃**Tabla 4.1.** Valores de conductividad específica de la disolución y fracción molar del Al³⁺ a 25,0°C

X_{Al}	κ (mS/cm)
0.06	54.6
0.055	70
0.05	86.8
0.045	100.8
0.04	112
0.035	120.5
0.032	123.7
0.03	124.7
0.028	125
0.026	124.8
0.024	123.4
0.022	120.9
0.02	117.5
0.018	113.1
0.0164	108.5
0.015	104.1
0.01	82.69
0.007	64.9
0.005	49.7
$2.80 \cdot 10^{-3}$	25.4
$1.15 \cdot 10^{-3}$	11.69
$5.57 \cdot 10^{-4}$	6.2
$2.66 \cdot 10^{-4}$	3.23
$1.28 \cdot 10^{-4}$	1.66
$6.16 \cdot 10^{-5}$	0.832
0	0.0167

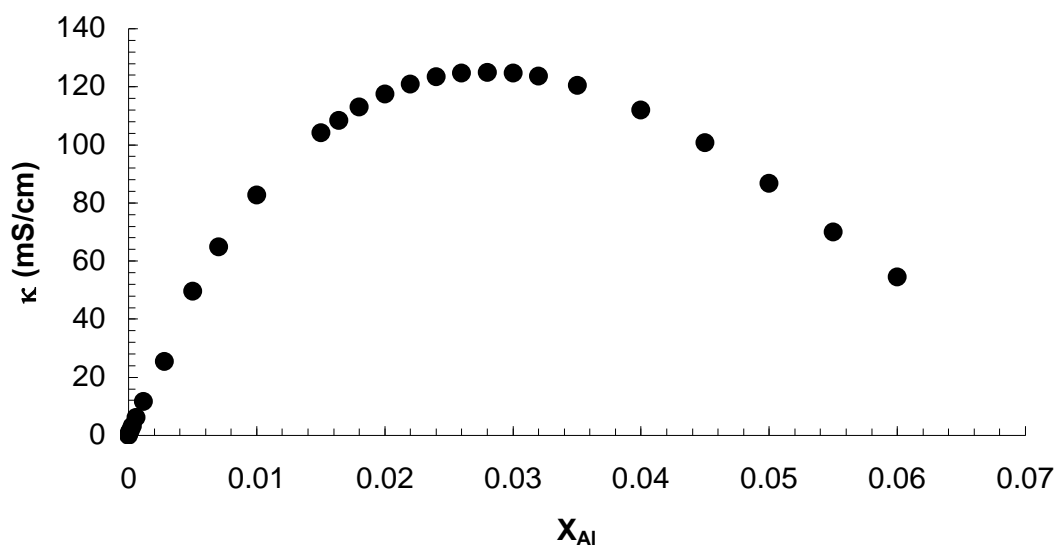
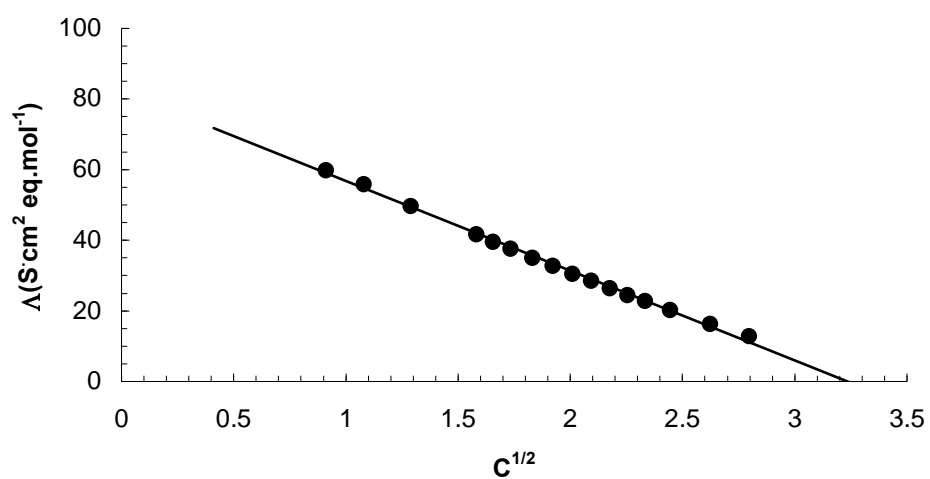
**Figura 4.1:** Conductividad frente a fracción molar del ión aluminio a 25,0°C

Tabla 4.2. Valores de conductividad equivalente y concentración equivalente de aluminio (eq. mol/L).

c_{eq}	Λ (S·cm ² /eq. mol)
2.795	12.90
2.623	16.27
2.444	20.18
2.331	22.76
2.254	24.54
2.175	26.43
2.093	28.49
2.009	30.59
1.921	32.76
1.830	35.09
1.734	37.60
1.654	39.65
1.581	41.63
1.289	49.74
1.078	55.82
0.911	59.86

**Figura 4.2:** Conductividad equivalente frente a la raíz cuadrada de la concentración de Al^{3+} a 25,0°C

AlCl₃**Tabla 4.3.** Valores de fracción molar del Al³⁺ y conductividad específica de la disolución a 25,0°C

X_{AlCl_3}	κ (mS/cm)
0.06	37.9
0.055	45.8
0.05	62.1
0.045	76.7
0.04	88.9
0.035	100.7
0.032	105.9
0.03	108.4
0.028	110.2
0.026	111.9
0.024	111.8
0.022	110.9
0.02	108.7
0.018	105.5
0.0164	102
0.015	98.5
0.01	79.6
0.007	62.7
0.005	49.3
0.003	30.1
0	0.0264

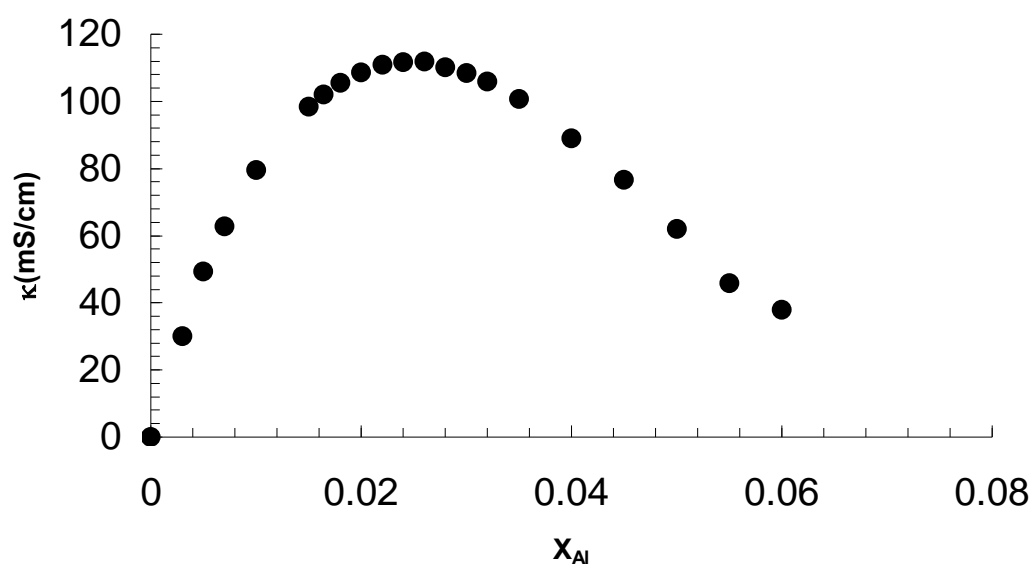
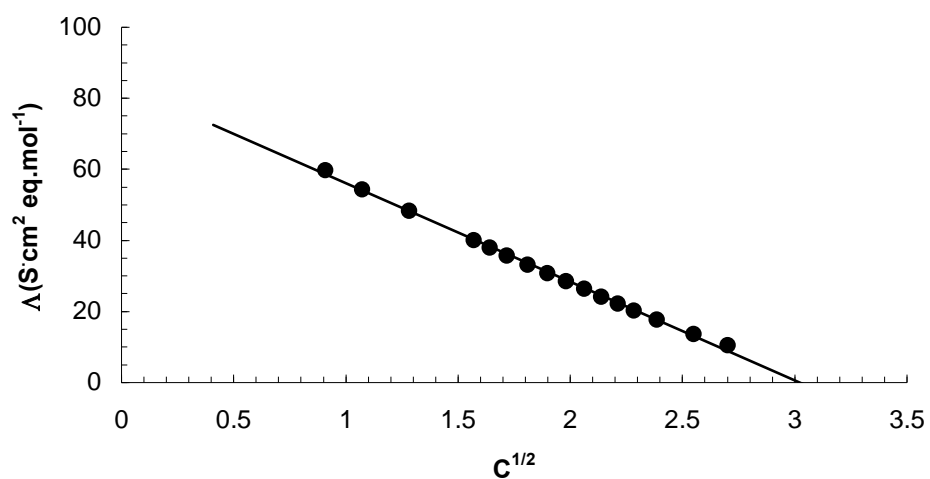
**Figura 4.3:** Conductividad frente a la fracción molar del ión aluminio a 25°C

Tabla 4.4. Valores de conductividad equivalente y concentración equivalente de aluminio (eq. mol/L).

c_{eq}	Λ (k/c)
2.700	10.52
2.548	13.69
2.386	17.69
2.283	20.32
2.211	22.18
2.137	24.13
2.060	26.36
1.980	28.51
1.897	30.83
1.809	33.21
1.717	35.77
1.640	37.95
1.568	40.04
1.282	48.42
1.073	54.43
0.908	59.76

**Figura 4.4:** Conductividad equivalente frente a la raíz cuadrada de la concentración de Al^{3+} a 25,0°C.

AlH_3 **Tabla 4.5.** Valores de fracción molar del Al^{+3} y conductividad específica de la disolución a 25,0°C

X_{Al}	κ (mS/cm)
0.06	59.6
0.055	80.9
0.05	100.8
0.045	119.1
0.04	135.4
0.035	148.0
0.032	152.6
0.03	154.8
0.028	156.1
0.026	156.0
0.024	154.3
0.022	151.0
0.02	146.6
0.018	140.4
0.0164	133.2
0.015	128.3
0.01	99.5
0.007	76.2
0.005	58.1
0.003	25.2
0	0.0264

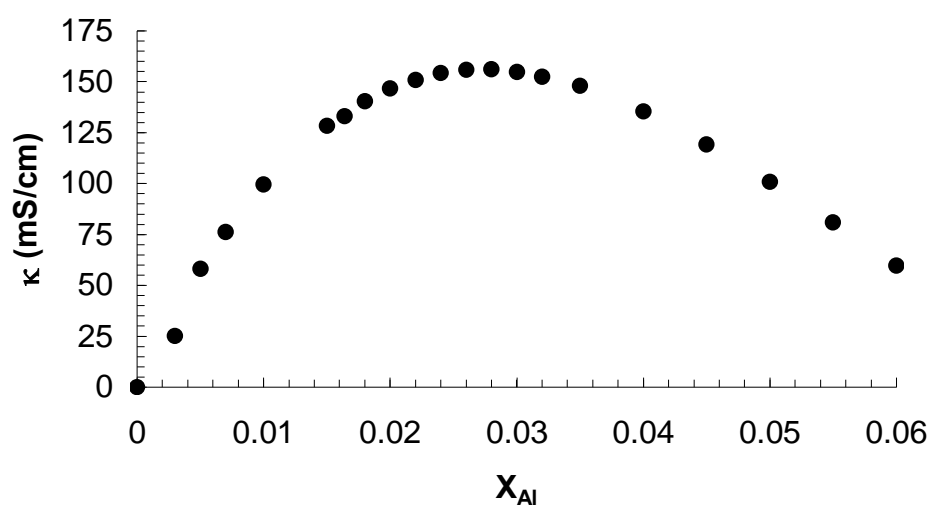
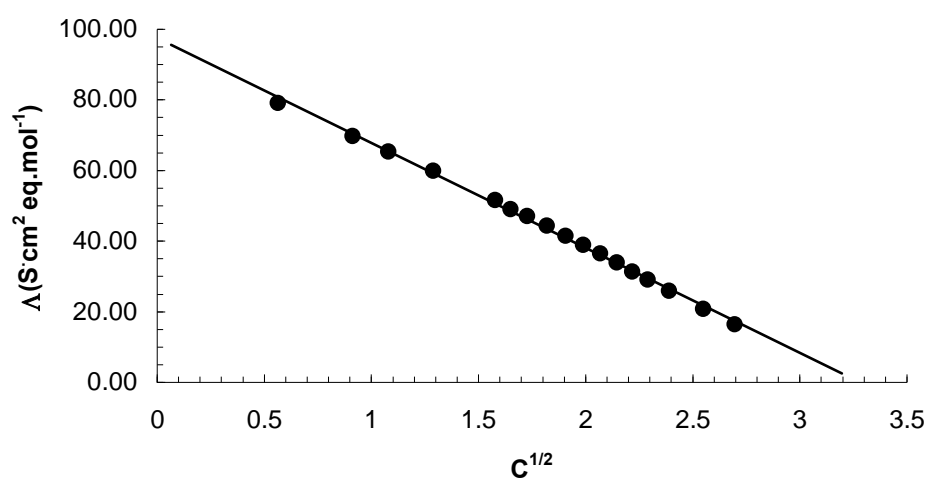
**Figura 4.5:** Conductividad frente a la fracción molar del ión aluminio a 25°C

Tabla 4.6. Valores de conductividad equivalente y concentración equivalente de aluminio (eq. mol/L).

c_{eq}	$\Lambda(k/c)$
2.695	16.40
2.547	20.86
2.389	25.93
2.288	29.15
2.218	31.48
2.144	33.95
2.068	36.48
1.988	39.03
1.905	41.61
1.818	44.38
1.725	47.16
1.648	49.05
1.577	51.61
1.289	59.91
1.079	65.47
0.912	69.86
0.564	79.17

**Figura 4.6:** Conductividad equivalente frente a la raíz cuadrada de la concentración de Al^{3+} a 25,0°C.

AlNO₃**Tabla 4.7.** Valores de fracción molar del Al⁺³ y conductividad específica de la disolución a 25,0°C

X_{Al}	κ (mS/cm)
0,1	85,0
0,095	87,0
0,09	88,8
0,085	90,7
0,08	92,4
0,075	94,0
0,07	95,6
0,065	97,3
0,06	99,1
0,055	100,5
0,05	101,3
0,045	101,1
0,04	100,1
0,035	98,7
0,032	97,5
0,03	96,6
0,028	95,3
0,026	93,1
0,024	90,7
0,022	87,6
0,02	83,8
0,018	79,8
0,0164	75,7
0,015	72,5
0,01	56,9
0,007	44,2
0,005	34,6
0,003	15,75
0	0,0264

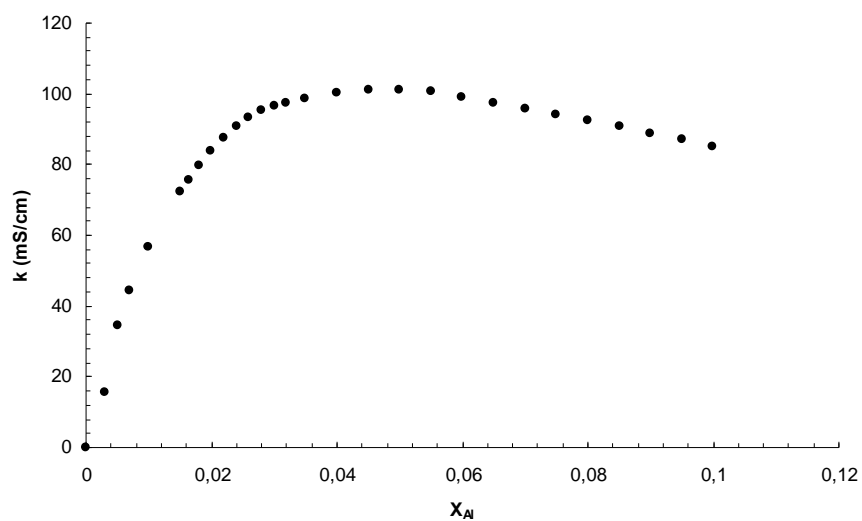
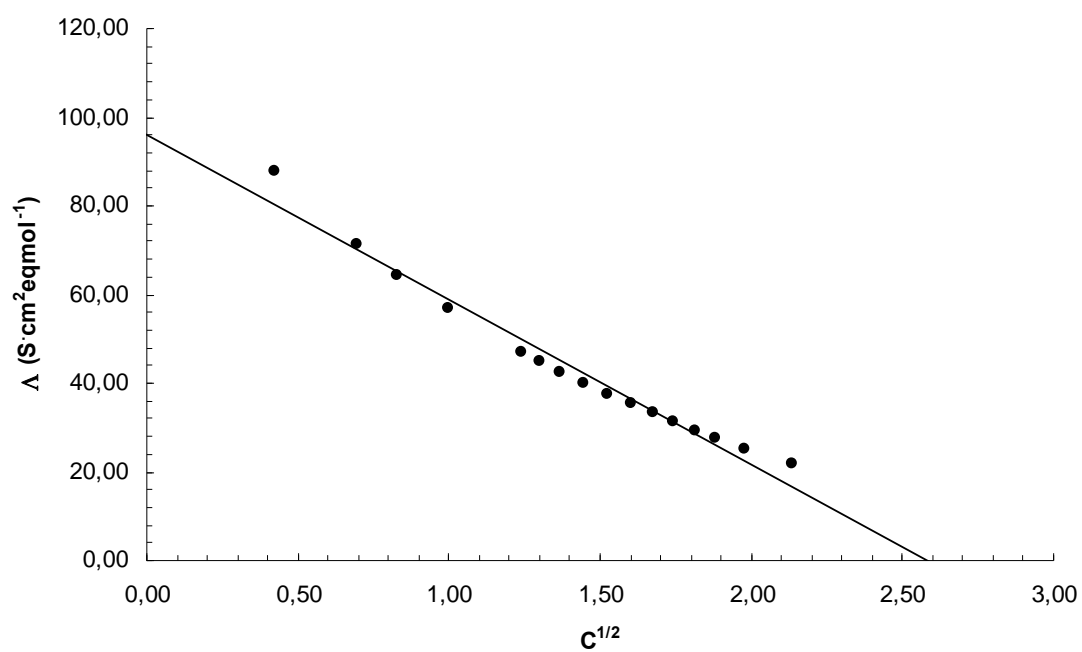
**Fig. 4.7.** Conductividad frente a la fracción molar del ión Aluminio a 25°C

Tabla 4.8. Valores de conductividad equivalente y concentración equivalente de aluminio (eq. mol/L).

c_{eq}	$\Lambda(k/c)$
2,43	17,14
2,29	19,34
2,14	21,94
1,98	25,20
1,88	27,56
1,81	29,37
1,74	31,31
1,67	33,22
1,60	35,38
1,53	37,61
1,45	39,94
1,37	42,66
1,30	44,76
1,24	47,19
1,00	56,98

**Figura 4.8:** Conductividad equivalente frente a la raíz cuadrada de la concentración de Al^{3+} a 25,0°C.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la conductividad eléctrica de los líquidos iónicos EMIM-Cl+AlCl₃, EMIM-Br+AlBr₃, EPYR-Br +AlBr₃, EMIM-ES y EMIM-BF₄ en todo el rango de concentraciones para sus diluciones acuosas a temperatura constante de 25,0°C. Cabe decir que tanto el EMIM-Br como el EMIM-Cl son de por sí líquidos iónicos pero alcanzan el estado líquido a temperaturas próximas a 80°C cuando son puros. Sin embargo, mezclados con cloruro de aluminio y bromuro de aluminio, respectivamente, la temperatura de fusión de los compuestos descende del modo que se comentó en el apartado **3.1** (ver figuras **3.1** y **3.2**).

En primer lugar se presentan los resultados numéricos en forma de tablas (Tablas **4.9** a **4.13**), seguidamente, se representan la conductividad, κ , en mS/cm frente al tanto por cien en peso de líquido iónico (Figuras **4.9**, **4.11**, **4.13**, **4.15** y **4.16**). A continuación se representa la conductividad, κ , frente a la fracción molar de líquido iónico en escala logarítmica (Figuras **4.10**, **4.12**, **4.14**, **4.16** y **4.17**). Con esta última representación se logra acotar el máximo de cada curva con mayor precisión.

Tabla 4.9. Valores de conductividad del EMIM-AlBr₄ ($x_{\text{AlBr}_3}=0.35$) y sus valores de fracción molar y % en peso del líquido iónico a 25,0°C y presión atmosférica.

%EMIM-Br ($x_{\text{AlBr}_3}=0.35$)	X EMIM-Br ($x_{\text{AlBr}_3}=0.35$)	κ (mS/cm)
100	1	6.25
94.87	0.498	13.61
89.15	0.306	25.9
84.46	0.226	39.3
79.33	0.171	54.1
75.90	0.145	63.7
72.73	0.125	72.1
69.57	0.109	79.5
66.98	0.098	84.8
64.61	0.089	89.6
61.83	0.080	93.7
59.71	0.074	97.3
57.6	0.068	99.4
55.58	0.063	100.5
53.88	0.059	101.3
52.25	0.055	101.6
50.77	0.052	101.3
49.36	0.050	102.3
48.05	0.047	102.0
46.64	0.045	101.8
45.48	0.043	101.6
43.74	0.040	101.1
41.96	0.037	100.2
39.82	0.034	99.1
37.56	0.031	97.1
35.09	0.028	94.7
33.21	0.026	92.3
31.67	0.024	90.0
29.87	0.022	87.5
27.93	0.020	83.7
25.64	0.018	79.2
23.84	0.016	75.5
22.19	0.015	71.8
20.43	0.013	66.7
19.02	0.012	62.9
17.41	0.011	59.0
15.45	9.71E-03	53.6
13.00	7.95E-03	45.5
10.64	6.35E-03	40.0
8.41	4.90E-03	33.0
6.40	3.66E-03	25.6
4.85	2.73E-03	20.3
3.62	2.01E-03	15.92
2.89	1.59E-03	12.93
2.23	1.22E-03	10.21
1.76	9.57E-04	7.82
0	0	0.0264

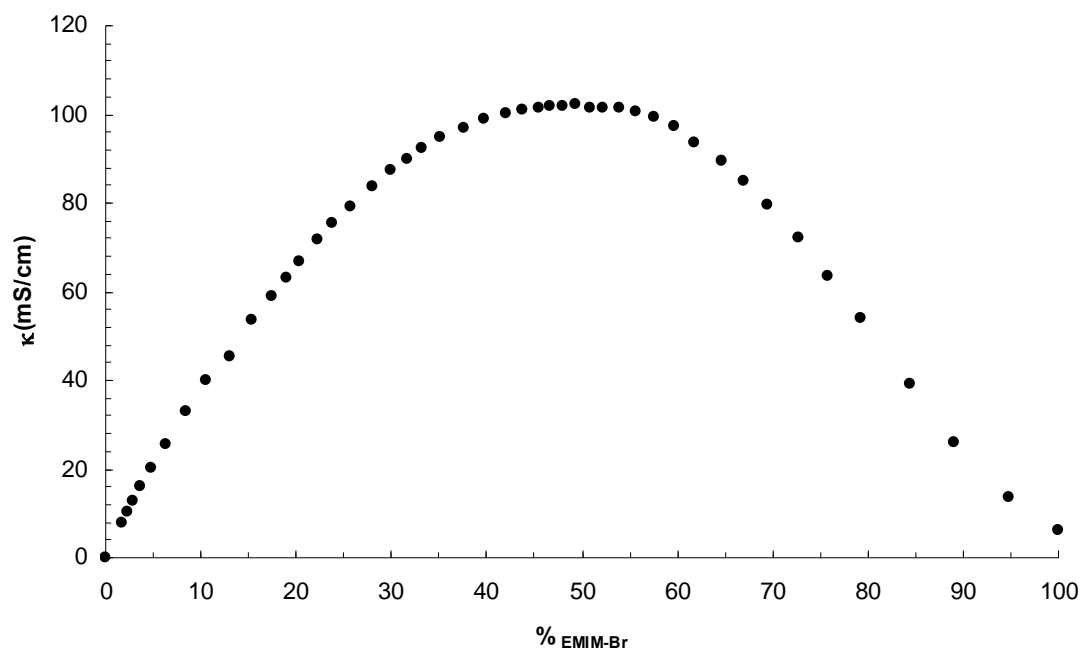


Figura 4.9: Conductividad del EMIM- AlBr_3 frente al % peso de líquido iónico a 25,0°C.

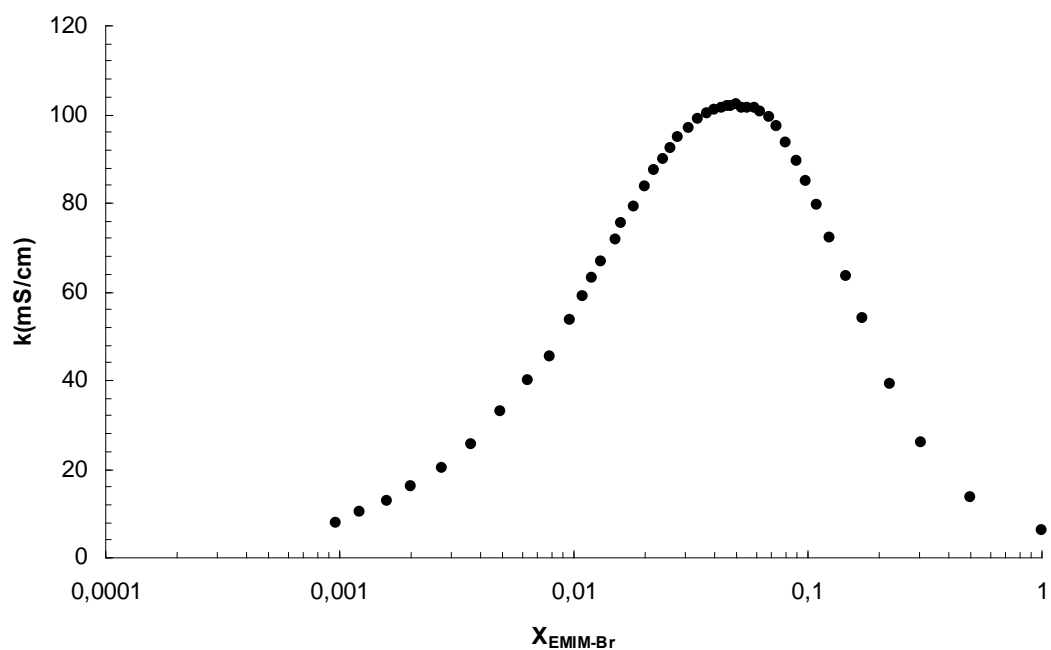
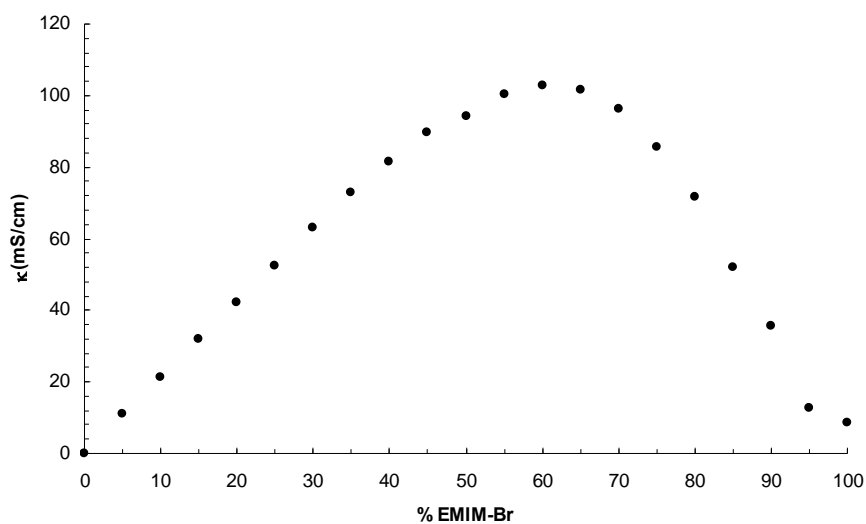


Figura 4.10: Conductividad del EMIM- AlBr_3 frente a la fracción molar de líquido iónico (en escala logarítmica) a 25,0°C.

Tabla 4.10. Valores de conductividad del EMIM-AlBr₄ ($x_{\text{AlBr}_3}=0.60$) y sus valores de fracción molar y % en peso de líquido iónico.

% EMIM-Br	$X_{\text{EMIM-Br}}$	κ (mS/cm)
100	1	8.77
95	0.428	12.7
90	0.261	35.6
85	0.182	51.9
80	0.136	71.6
75	0.106	85.8
70	0.084	96.3
65	0.068	101.6
60	0.056	102.7
55	0.046	100.2
50	0.038	94.3
45	0.031	89.7
40	0.026	81.5
35	0.021	72.8
30	0.017	63
25	0.013	52.6
20	0.010	42.1
15	0.007	31.8
10	0.004	21.4
5	0.002	11.16
0	0	0.0167

**Figura 4.11:** Conductividad del EMIM-AlBr₄ frente al % peso de líquido iónico a 25,0°C

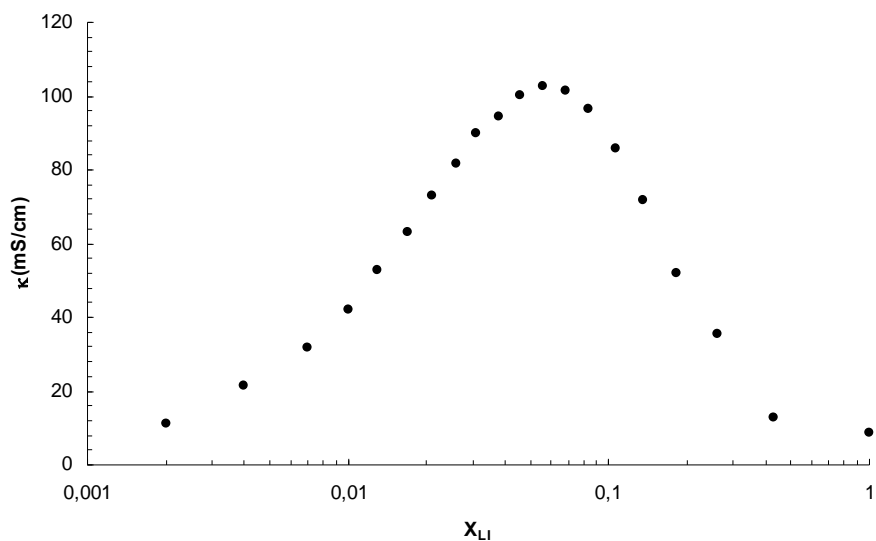


Figura 4.12: Conductividad del EMIM- AlBr_3 frente a la fracción molar de líquido iónico (en escala logarítmica) a 25,0°C.

Tabla 4.11. Valores de la conductividad del EMIM- AlCl_4 ($x_{\text{AlCl}_3}=0.33$) y sus valores de fracción molar y % en peso de líquido iónico.

% EMIM-Cl	$X_{\text{EMIM-Cl}}$	κ (mS/cm)
100	1	9.07
95	0.550	15.75
90	0.366	24.6
85	0.267	35.9
80	0.204	50.4
75	0.162	60.9
70	0.130	74.8
65	0.107	84.3
60	0.088	87.7
55	0.073	89.0
50	0.060	84.9
45	0.050	81.2
40	0.041	74.8
35	0.033	67.3
30	0.027	59.1
25	0.021	50.7
20	0.016	41.7
15	0.011	32.3
10	0.007	22.0
5	0.003	12.61
0	0	0.0264

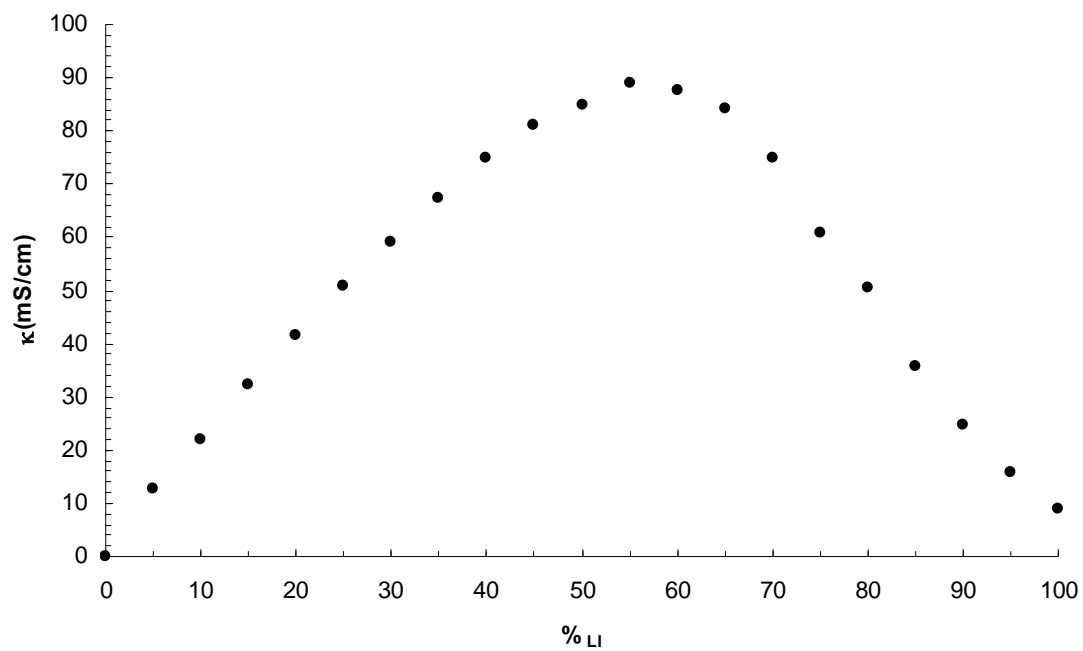


Figura 4.13: Conductividad del EMIM- AlCl_4 frente al % en peso de líquido iónico a 25,0°C

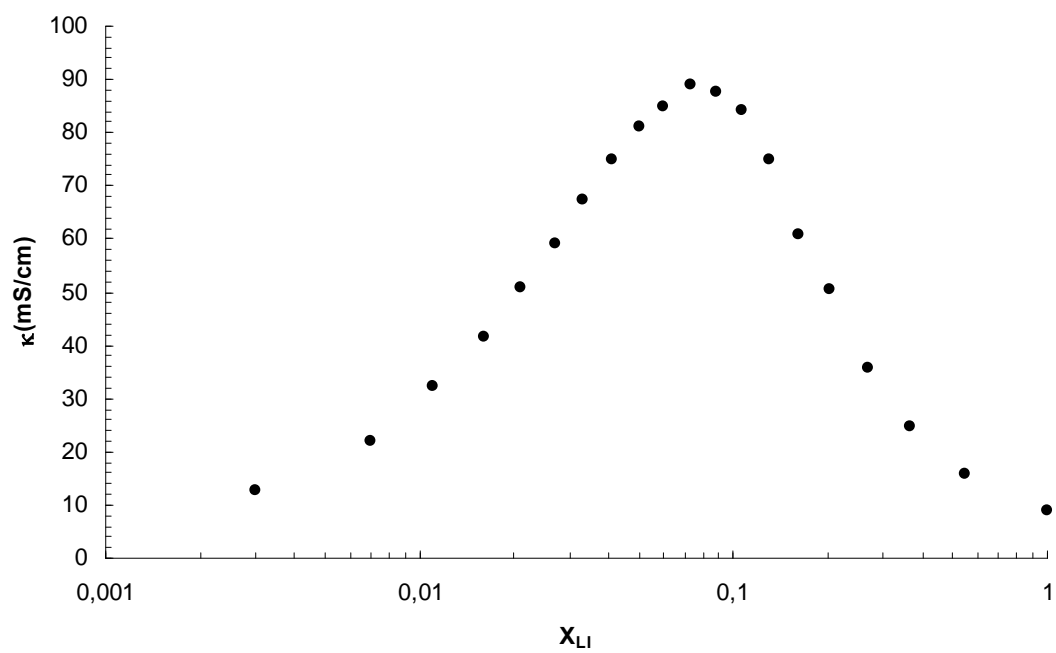


Figura 4.14: Conductividad del EMIM- AlCl_4 frente a la fracción molar de líquido iónico (en escala logarítmica) a 25,0°C

Tabla 4.12. Valores de la conductividad del EPYR-Br y sus valores de fracción molar y % en peso de líquido iónico.

% EPYR-Br	$X_{\text{EPYR-Br}}$	κ (mS/cm)
100	1	2,92
94	0,9956	8,99
90	0,9908	16,0
85	0,9855	29,2
80	0,9796	43,2
75	0,9729	61,3
70	0,9655	74,3
65	0,957	85,7
60	0,9473	94,5
55	0,9361	98,4
50	0,9229	99,9
45	0,9074	98,6
40	0,8887	95,8
35	0,8658	89,6
30	0,837	81,7
25	0,7997	72,4
20	0,7496	62,2
15	0,6788	49,4
10	0,571	35,6
5	0,4333	19,25
0	0	0,0264

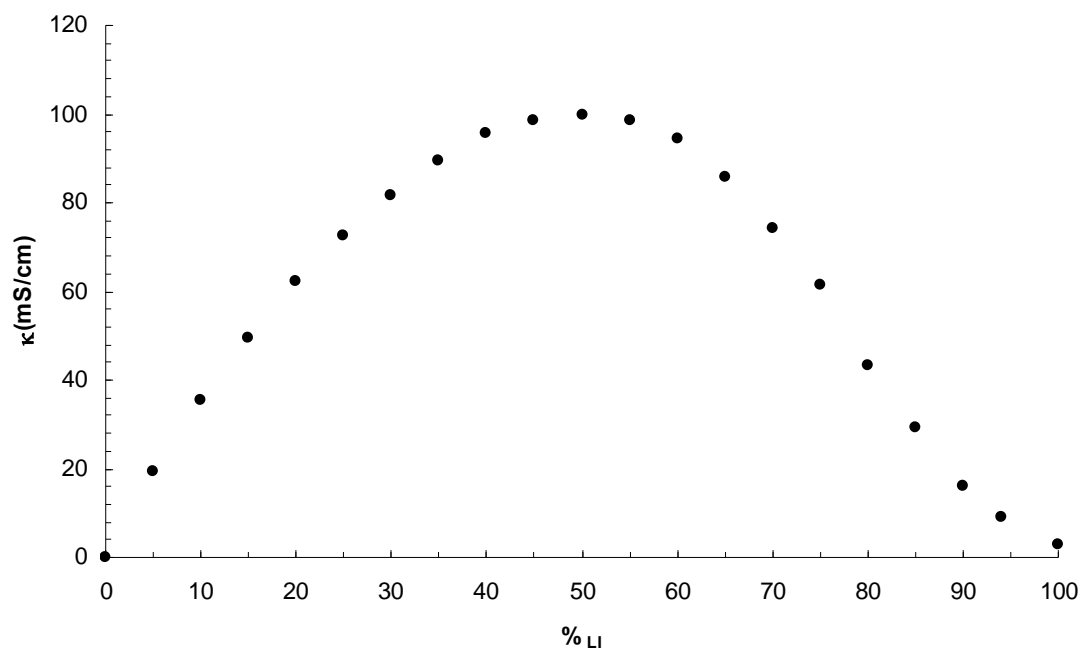
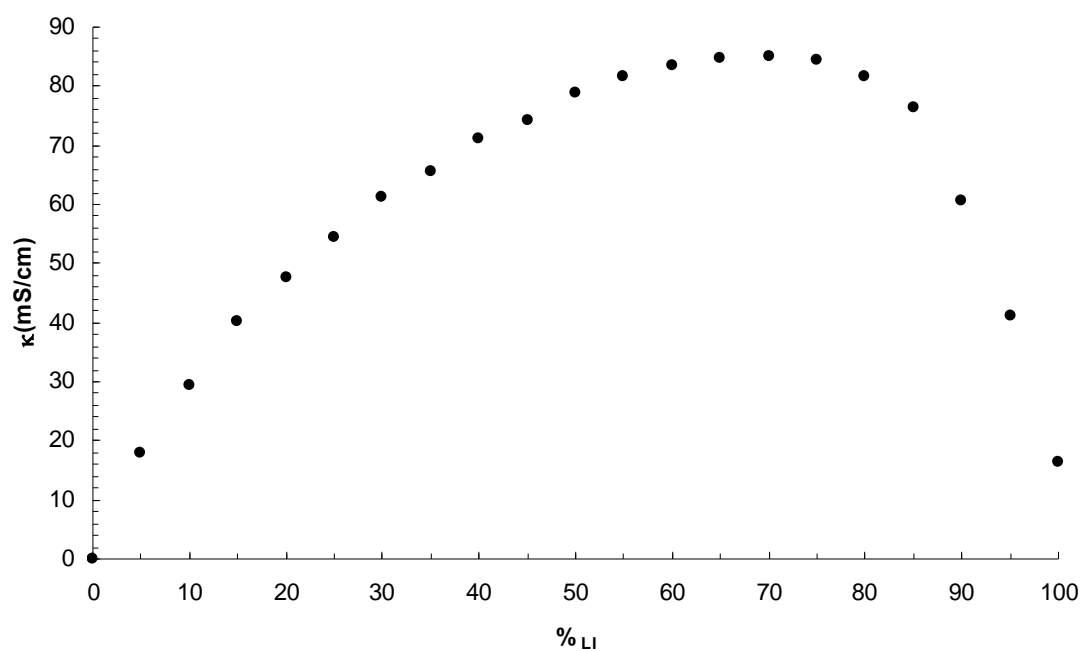
**Figura 4.15:** Conductividad del EPYR-Br frente al % en peso de líquido iónico a 25,0°C

Tabla 4.13. Valores de la conductividad del EMIM-BF₄ y sus valores de fracción molar y % en peso de líquido iónico.

%EMIM-BF ₄	X _{EMIM-BF₄}	κ (mS/cm)
100	1	16.26
95	0.634	41.0
90	0.450	60.7
85	0.340	76.4
80	0.267	81.5
75	0.215	84.4
70	0.175	85.2
65	0.145	84.7
60	0.120	83.6
55	0.100	81.8
50	0.083	79.0
45	0.069	74.3
40	0.0574	71.0
35	0.047	65.6
30	0.038	61.3
25	0.029	54.3
20	0.022	47.6
15	0.016	40.3
10	0.010	29.5
5	0.005	17.93
0	0	0.0264

**Figura 4.16:** Conductividad del EMIM-BF₄ frente al % en peso de líquido iónico a 25,0°C

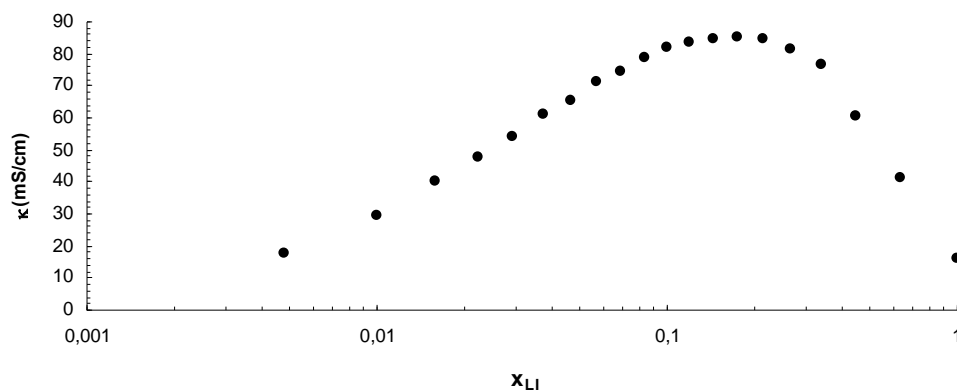


Figura 4.17: Conductividad frente a la fracción molar de EMIM-BF₄ (en escala logarítmica).

Tabla 4.14. Valores de la conductividad del EMIM-ES y sus valores de fracción molar y % en peso de líquido iónico.

% EMIM-ES	$X_{EMIM-ES}$	κ (mS/cm)
100	1	3.98
95	0.591	13.02
90	0.407	20.3
85	0.301	25.5
80	0.234	30.3
75	0.186	35.4
70	0.151	38.5
65	0.124	41.4
60	0.102	43.1
55	0.085	44.1
50	0.071	44.5
45	0.059	44.3
40	0.048	43.3
35	0.039	41.6
30	0.032	39.5
25	0.025	36.6
20	0.019	32.6
15	0.014	27.6
10	0.008	21.07
5	0.004	13.49
0	0	0.0264

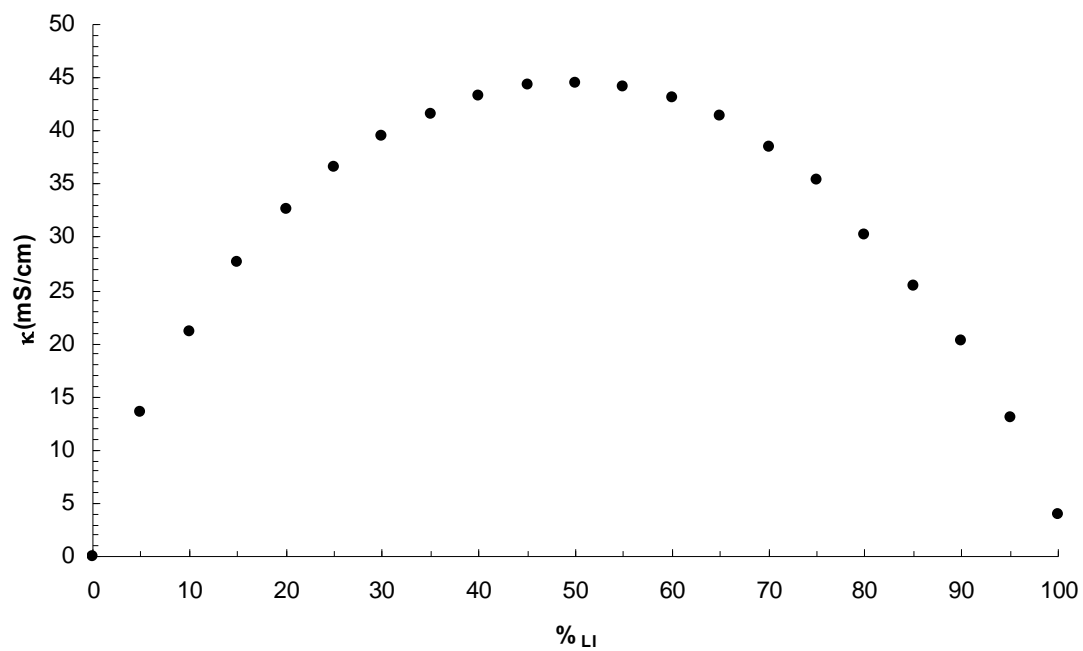


Figura 4.18: Conductividad del EMIM-ES frente al % en peso de líquido iónico a 25,0°C

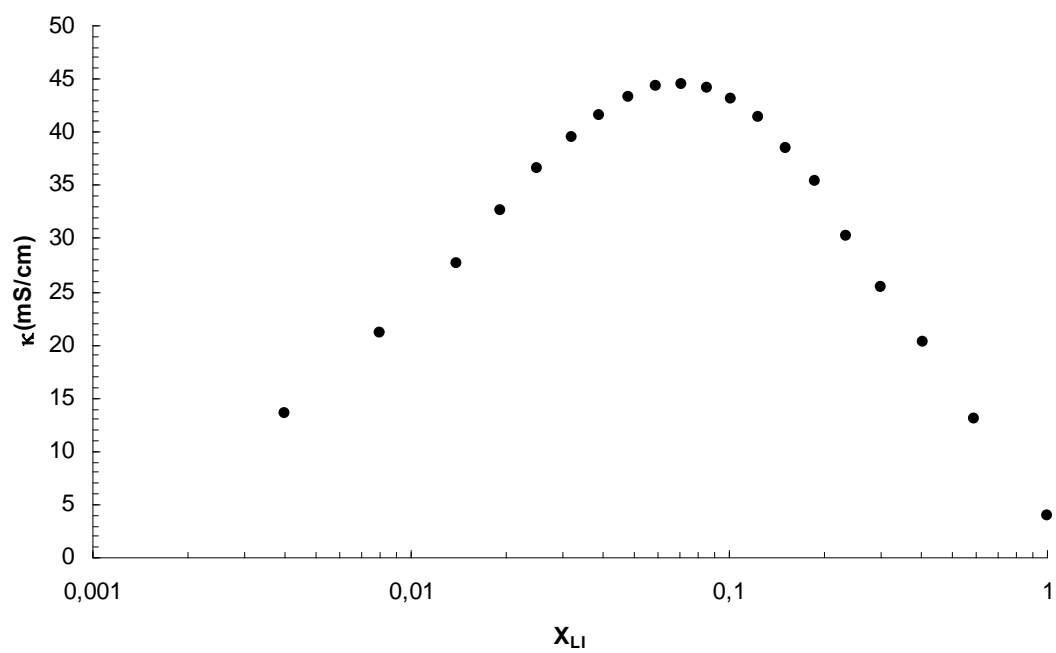


Figura 4.19: Conductividad frente a la fracción molar del EMIM-ES (en escala logarítmica) a 25,0°C

4.1.2. Conductividad eléctrica de los líquidos iónicos puros en función de la temperatura.

Una vez concluido el trabajo previo nos centramos en la conductividad iónica de los líquidos iónicos puros en función de la temperatura. Para ello vamos a medir la conductividad iónica de los LIs en un rango de temperatura que abarca desde los -20°C hasta 160°C . En algún caso llegamos a bajar la temperatura hasta -60°C debido a que el líquido no muestra signos de solidificación y tampoco se observan cambios sustanciales en los valores de conductividad obtenidos. La medida de la conductividad se realiza partiendo desde la temperatura más baja hasta la más alta (temperatura ascendente) para luego medir en sentido descendente siempre que haya habido una transición de fase sólido-líquido durante el calentamiento. Dividimos los resultados por familias de líquidos para hacerlos mas comprensibles y facilitar su comparación posterior. Esta división se realiza de la siguiente manera:

1. $\text{C}_n\text{MIM-BF}_4$: Se mantiene invariable el anión (BF_4^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (1-R-3-metilimidazolio).
2. $\text{C}_n\text{MIM-PF}_6$: Se mantiene invariable el anión (PF_6^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (1-R-3-metilimidazolio).
3. $\text{EMIM-C}_n\text{S}$: Se mantiene invariable el catión (1-etil-3-metilimidazolio) y se modifica la longitud de la cadena alquílica del alquil sulfato.
4. Compuestos halogenados basados en el catión EMIM^+ : Se mantiene invariable el catión (1-etil-3-metilimidazolio) y el anión sustituyente es el halógeno correspondiente (excepto el flúor, que no existe el líquido iónico correspondiente).
5. $\text{C}_n\text{MIM-ioduros}$: Se mantiene invariable el anión (I^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (1-R-3-metilimidazolio).
6. EMIM-Ts : En el catión 1-etil-3-metilimidazolio probamos un anión de mayor tamaño, como es el tosilato.
7. Compuestos basados en el catión EMPY^+ : Medimos la conductividad de otro de los cationes más comunes en los líquidos iónicos, 1-etil-3-metilpiridinio, con dos aniones diferentes.

8. Compuestos basados en el catión piperidinio: Medimos la conductividad de otro de los cationes más comunes en los líquidos iónicos, 1-etil-3-metilpiperidinio.
9. Compuestos basados en el catión pirrolidinio: Medimos la conductividad de otro de los cationes más comunes en los líquidos iónicos, 1-etil-3-metilpirrolidinio.
10. Nitratos de amonio: Se mantiene invariable el anión (NO_3^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (R-amonio).
11. OMA-NTf₂: Por último medimos la conductividad de un líquido iónico basado en el catión amonio y que está siendo testado por diferentes laboratorios debido al “potencial” de sus posibilidades. Metil-trioctil amonio bis(trifluorometano sulfonil) imida.

4.1.2.1 $C_nMIM-BF_4$ Tabla 4.15 Valores de la conductividad eléctrica del EMIM- BF_4 en función de la temperatura.

EMIM- BF_4				EMIM- BF_4			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Bajada		Subida		Subida	
433,1	126,8	273,9	7,02	211,3	0,000009	245,4	0,001909
428,1	122,6	271,5	6,2	211,8	0,00001	246,6	0,00224
423,1	117,8	269,0	5,27	212,3	0,000012	247,9	0,00262
418,1	113,2	266,5	4,43	212,8	0,000012	249,1	0,00306
413,1	107,9	264,0	4,01	213,3	0,000013	250,3	0,00356
408,1	102,7	261,5	3,63	213,8	0,000014	251,6	0,00417
403,1	97,9	259,0	3,17	214,3	0,000015	252,8	0,00488
398,1	92,9	256,5	2,61	214,8	0,000017	254,1	0,00563
393,1	87,7	254,1	2,22	215,3	0,000018	255,3	0,00652
388,1	83,2	251,6	1,863	215,8	0,000019	256,5	0,00758
383,1	78,3	249,1	1,451	216,3	0,00002	257,8	0,00878
378,1	73,6	246,6	0,00659	216,8	0,000023	259,0	0,01016
373,1	69,0	244,1	0,00349	217,3	0,000025	260,3	0,01178
368,1	64,6	241,6	0,00236	217,8	0,000027	261,5	0,01361
363,1	59,5	239,2	0,001401	218,3	0,000029	262,8	0,01548
358,1	55,5	236,7	0,000924	218,8	0,000031	264,0	0,01758
353,1	52,2	234,2	0,000626	219,3	0,000035	265,2	0,0201
348,1	47,7	231,7	0,000404	219,8	0,000038	266,5	0,0234
343,1	43,5	229,2	0,000247	220,3	0,000042	267,7	0,0273
338,1	39,5	226,7	0,000158	220,8	0,000045	269,0	0,0314
333,1	35,6	224,2	0,000097	221,3	0,000048	270,2	0,036
328,1	32,2	221,8	0,00007	221,8	0,000054	271,5	0,041
323,1	28,5	219,3	0,000047	222,3	0,000058	272,7	0,047
318,1	25,5	216,8	0,000033	222,8	0,000063	273,9	0,0543
313,1	22,8	214,3	0,00002	223,2	0,000069	275,4	0,0664
308,1	20,2	211,8	0,000012	223,7	0,000075	276,4	0,0762
303,1	17,88	209,3	0,000007	224,2	0,000083	278,9	0,1142
298,1	15,71	206,8	0,000005	224,7	0,00009	281,4	0,1922
293,1	13,05	204,4	0,000003	225,2	0,000098	283,9	0,347
288,1	10,91	Subida		225,7	0,000109	286,4	0,867
283,1	8,96	203,4	0,000003	226,2	0,000116	287,6	2,45
278,1	7,35	203,9	0,000003	226,7	0,000127	288,5	6,11
273,1	6,12	204,4	0,000004	228,0	0,000158	288,9	7,48
268,1	4,45	204,9	0,000004	229,2	0,000192	289,5	8,91
263,1	2,96	205,4	0,000004	230,5	0,000230	290,1	10,16
258,1	2,45	205,9	0,000004	231,7	0,000276	290,7	10,7
298,8	16,19	206,3	0,000005	232,9	0,000338	291,3	10,92
296,3	15,39	206,8	0,000005	234,2	0,000407	292,6	11,42
293,8	14,42	207,3	0,000006	235,4	0,000483	293,8	11,92
291,3	13,34	207,8	0,000006	236,7	0,000569	295,1	12,44
288,9	12,2	208,3	0,000007	237,9	0,000684	296,3	12,96
286,4	11,68	208,8	0,000007	239,2	0,000810	297,8	13,56
283,9	10,98	209,3	0,000007	240,9	0,001039	288,9	5,77
281,4	9,58	209,8	0,000008	241,6	0,00115	296,8	13,24
278,9	8,35	210,6	0,000008	242,9	0,00137	298,8	13,94
276,4	7,21	210,8	0,000008	244,1	0,001619	300,0	14,63

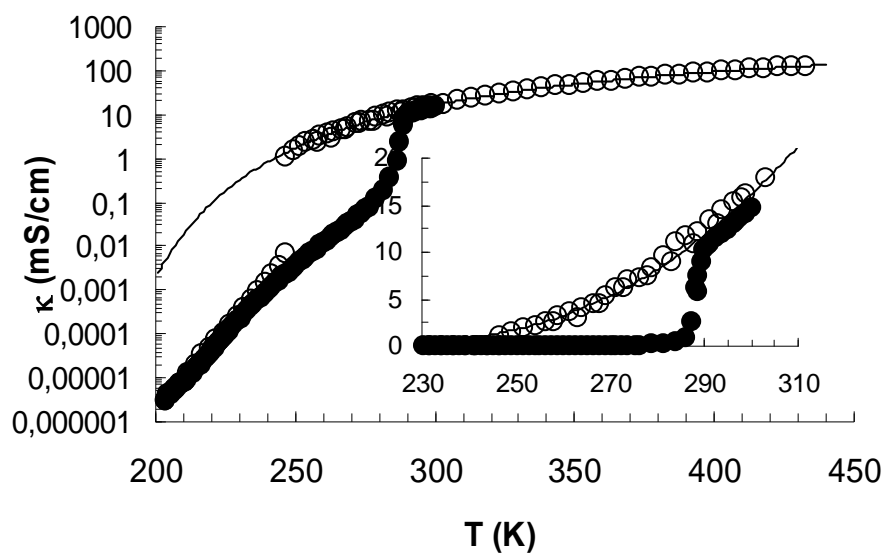


Figura 4.20: Conductividad eléctrica del EMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.16 Valores de la conductividad eléctrica del BMIM-BF₄ en función de la temperatura.

BMIM-BF₄			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
261,3	0,335	343,0	18,29
260,7	0,307	348,0	20,4
259,7	0,286	353,0	22,8
263,0	0,375	358,0	25,3
268,0	0,582	363,0	27,6
273,0	0,834	368,0	30,4
278,0	1,167	373,0	33,2
283,0	1,657	378,0	36,1
288,0	2,21	383,0	39,0
293,0	2,92	388,0	41,0
298,0	3,68	393,0	45,1
303,0	4,57	398,0	48,3
298,0	4,38	403,0	51,4
303,0	5,33	408,0	54,6
308,0	6,49	413,0	57,7
313,0	7,63	418,0	60,9
318,0	9,05	423,0	64,3
323,0	10,61	428,0	67,2
328,0	12,25	433,0	69,6
333,0	14,13	438,0	72,1
338,0	16,11	438,0	72,9

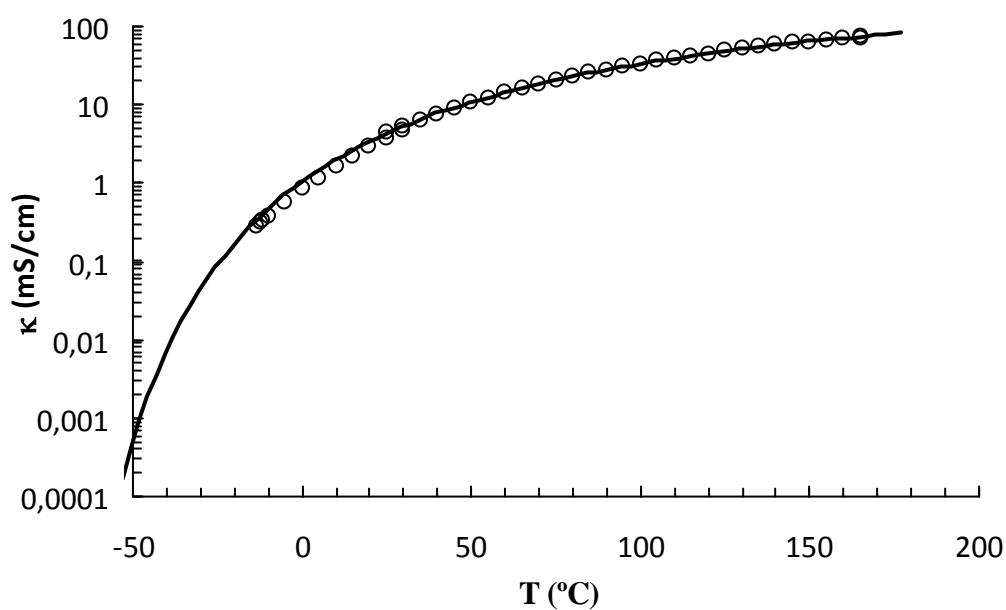
**Figura 4.21:** Conductividad eléctrica del BMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.17 Valores de la conductividad eléctrica del HMIM-BF₄ en función de la temperatura.

HMIM-BF ₄			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
213,0	0,00009	308,0	2,79
218,0	0,00021	313,0	3,37
223,0	0,00052	318,0	4,06
228,0	0,00124	323,0	4,84
233,0	0,00268	328,0	5,71
238,0	0,00539	333,0	6,72
243,0	0,01003	338,0	7,82
248,0	0,01778	343,0	9,06
253,0	0,0308	348,0	10,25
258,0	0,0507	353,0	11,70
263,0	0,0806	358,0	13,12
268,0	0,1227	363,0	14,70
263,0	0,0718	368,0	16,18
268,0	0,1124	373,0	17,72
273,0	0,1786	378,0	19,24
278,0	0,291	383,0	21,0
283,0	0,434	388,0	22,5
288,0	0,628	393,0	24,6
293,0	0,873	398,0	26,5
298,0	1,172	403,0	28,3
303,0	1,534	408,0	30,4
308,0	1,965	413,0	32,4
313,0	2,47	418,0	34,2
318,0	3,19	423,0	36,1
323,0	3,90	428,0	38,1
298,0	1,794	433,0	39,7
303,0	2,40	438,0	41,0

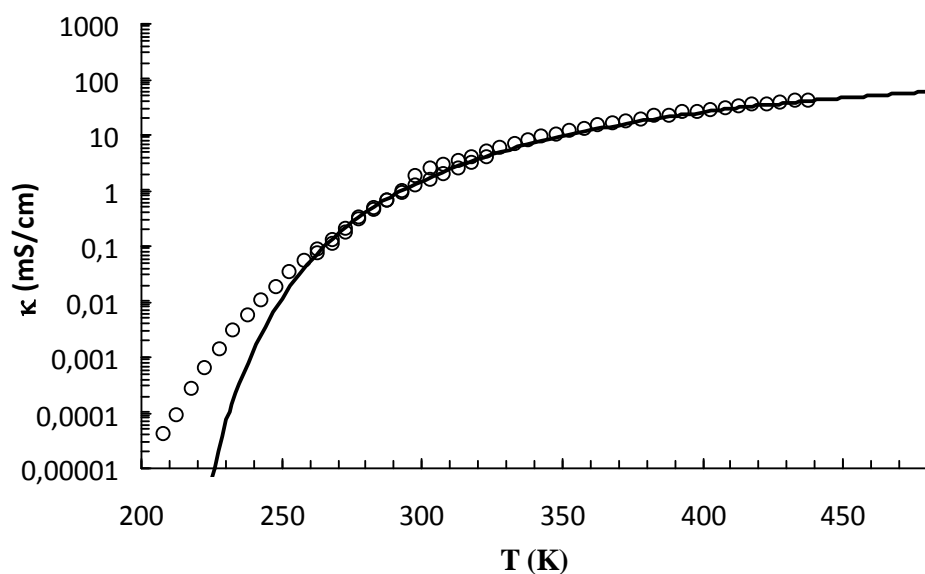
**Figura 4.22:** Conductividad eléctrica del HMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.18 Valores de la conductividad eléctrica del MOIM-BF₄ en función de la temperatura.

MOIM-BF ₄			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
208,0	0,00009	323,0	2,62
213,0	0,00013	328,0	3,24
218,0	0,00028	333,0	3,80
223,0	0,00071	338,0	4,46
228,0	0,001306	343,0	5,17
233,0	0,00272	348,0	5,96
238,0	0,00509	353,0	6,77
243,0	0,00937	357,7	7,65
248,0	0,01605	363,4	8,67
253,0	0,0272	368,0	9,24
258,0	0,0415	373,0	10,20
263,0	0,0595	378,0	11,48
268,0	0,125771	383,0	12,74
273,0	0,192376	388,0	14,13
278,0	0,285277	393,0	15,43
283,0	0,41174	400,0	17,04
288,0	0,58301	408,0	19,14
293,0	0,80445	413,0	20,9
298,0	1,084	418,0	22,0
303,0	1,288	423,0	23,2
308,0	1,559	428,0	24,6
313,0	1,861	433,0	26,1
318,0	2,21	438,0	28,3

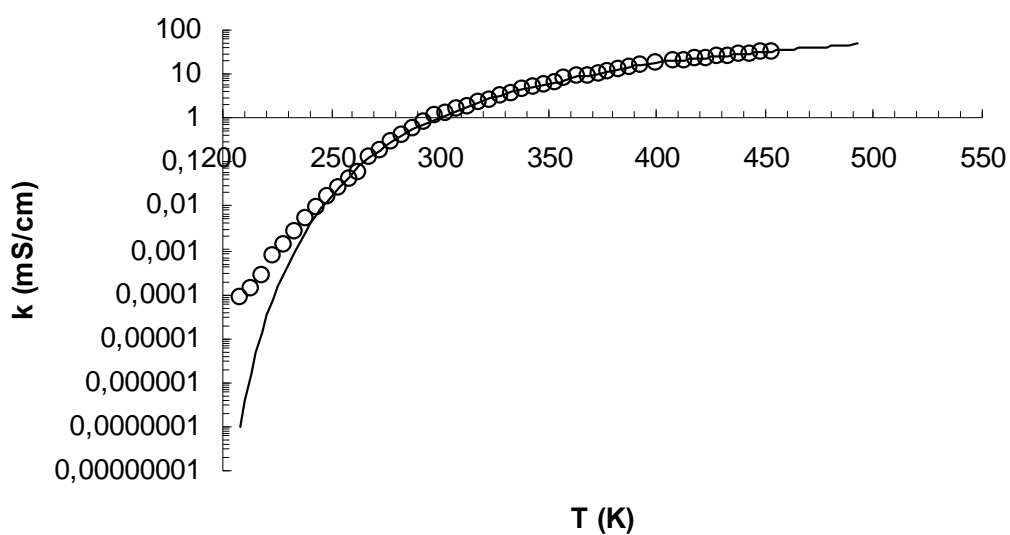
**Figura 4.23:** Conductividad eléctrica del MOIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.19 Valores de la conductividad eléctrica del DMIM-BF₄ en función de la temperatura.

DMIM-BF ₄			
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Subida	
353,1	4,09	258,1	0,00001
348,1	3,51	263,1	0,00001
343,1	2,85	268,1	0,00003
338,1	2,31	273,1	0,00041
333,1	1,892	278,1	0,00306
328,1	1,532	283,1	0,1293
323,1	1,235	288,1	0,1847
318,1	0,988	293,1	0,258
313,1	0,783	298,1	0,351
308,1	0,608	303,1	0,467
303,1	0,464	308,1	0,609
298,1	0,349	313,1	0,784
293,1	0,257	318,1	0,99
288,1	0,1838	323,1	1,238
283,1	0,1278	328,1	1,529
278,1	0,087	333,1	1,891
273,1	0,0578	338,1	2,30
268,1	0,0375	343,1	2,86
263,1	0,0236	348,1	3,41
258,1	0,00003	353,1	4,05
253,1	0,00001		

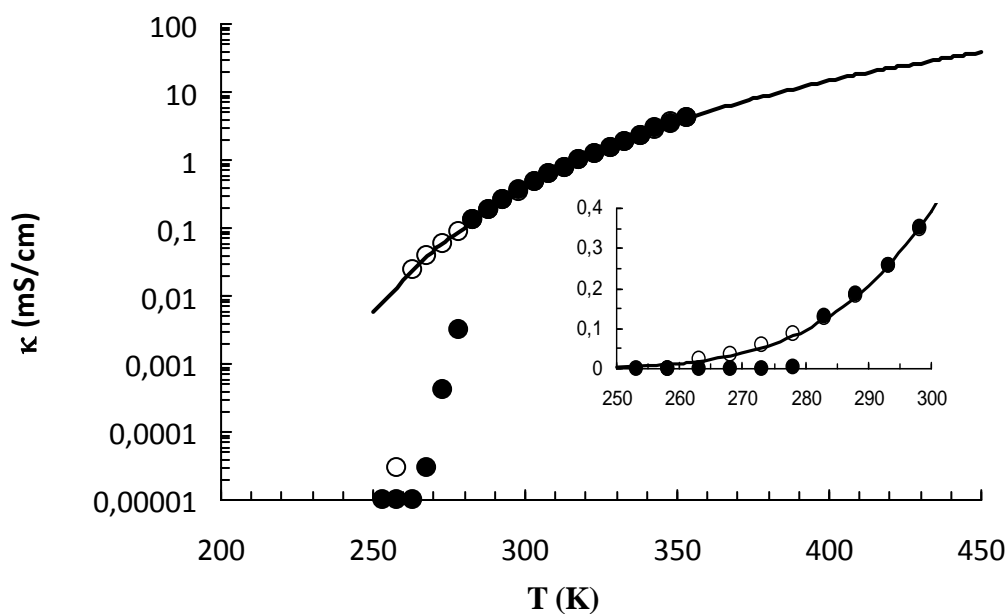
**Figura 4.24:** Conductividad eléctrica del DMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.20 Valores de la conductividad eléctrica del dDMIM-BF₄ en función de la temperatura.

dDMIM-BF ₄			
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Subida	
353,1	2,80	283,1	0,00001
348,1	2,41	288,1	0,000015
343,1	1,953	293,1	0,00005
338,1	1,601	298,1	0,00025
333,1	1,313	303,1	0,1178
328,1	1,074	308,1	0,398
323,1	0,870	313,1	0,519
318,1	0,665	318,1	0,664
313,1	0,520	323,1	0,865
308,1	0,400	328,1	1,070
303,1	0,304	333,1	1,305
298,1	0,226	338,1	1,592
293,1	0,164	343,1	1,924
288,1	0,00002	348,1	2,30
283,1	0,00001	353,1	2,81

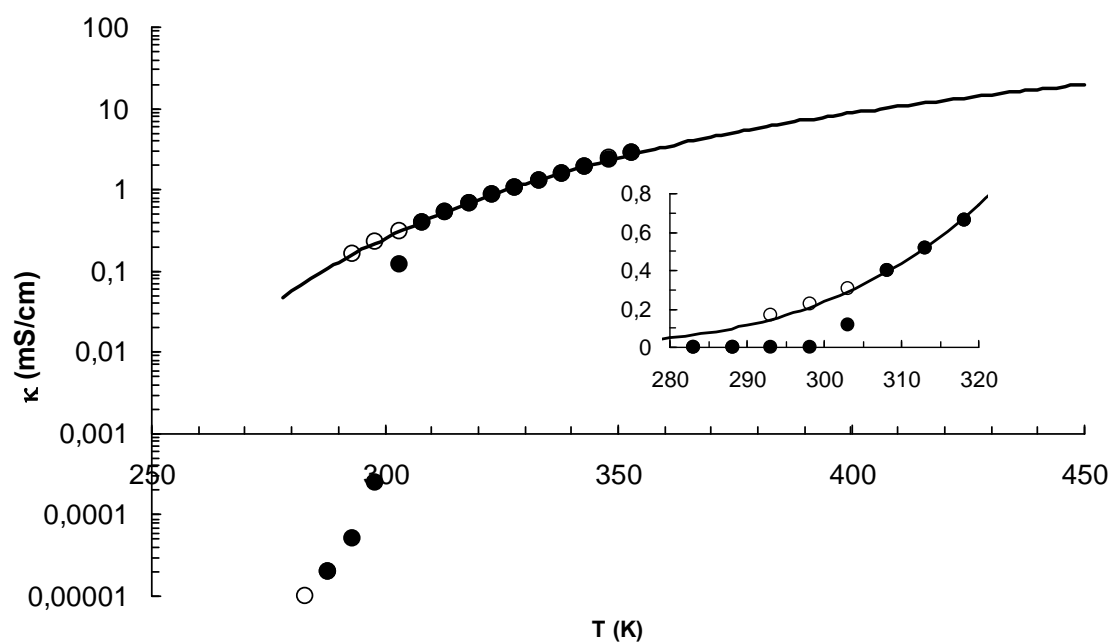
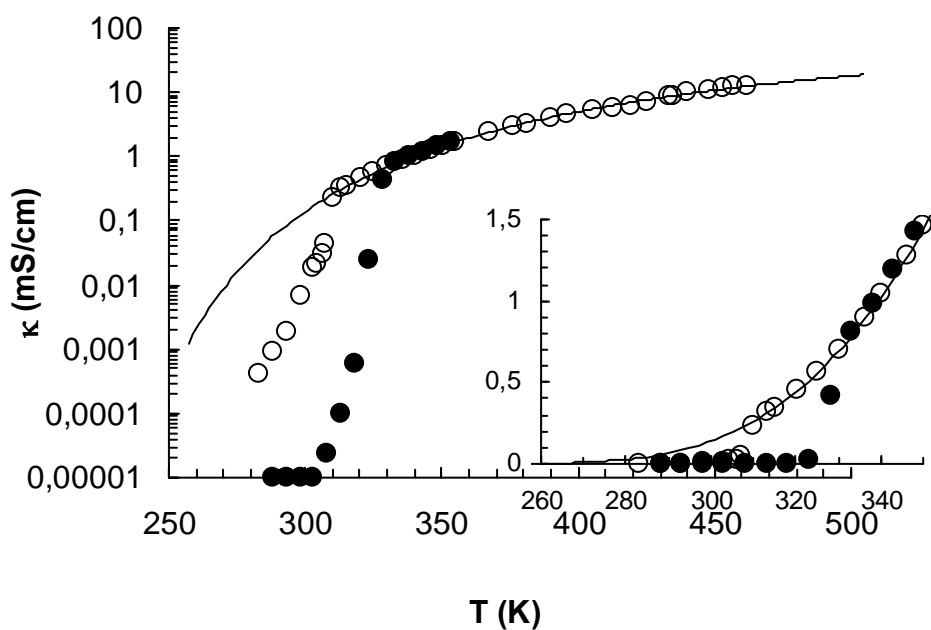
**Figura 4.25:** Conductividad eléctrica del dDMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.21. Valores de la conductividad eléctrica del hDIM-BF₄ en función de la temperatura.

hDMIM-BF ₄			
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Bajada	
462,1	12,74	313,1	0,320
457,1	12,22	310,1	0,228
453,1	11,73	307,1	0,0443
448,1	11,12	306,1	0,0307
440,1	10,05	304,1	0,021
435,1	8,72	303,1	0,01844
433,1	8,47	298,1	0,00677
425,1	7,25	293,1	0,00191
419,1	6,22	288,1	0,00088
413,1	5,75	283,1	0,00041
405,1	5,22	Subida	
396,1	4,44	288,1	0,00001
390,1	3,91	293,1	0,00001
381,1	3,31	298,1	0,00001
376,1	3,01	303,1	0,00001
367,1	2,47	308,1	0,00002
355,1	1,712	313,1	0,00010
350,1	1,464	318,1	0,00061
346,1	1,283	323,1	0,0239
340,1	1,046	328,1	0,421
336,1	0,902	333,1	0,813
330,1	0,705	338,1	0,988
325,1	0,568	343,1	1,193
320,1	0,451	348,1	1,432
315,1	0,347	353,1	1,688

**Figura 4.26:** Conductividad eléctrica del hDMIM-BF₄ frente a la temperatura.

4.1.2.2. $C_nMIM-PF_6$ Tabla 4.22. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM- PF_6 en función de la temperatura.

EMIM- PF_6					
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		268,1	0,00006	323,1	0,204
361,1	24,71	263,1	0,00003	328,1	0,693
356,5	23,11	258,1	0,00002	333,1	17,12
350,9	20,85	253,1	0,00001	338,1	18,55
343,6	18,06	Subida		343,1	20,9
338	16,10	258,1	0,00002	348,1	23,3
334,6	15,26	263,1	0,00003	353,1	26,4
327,8	12,53	268,1	0,00005	358,1	29,0
323,1	11,12	273,1	0,0001	363,1	30,7
318,4	9,73	278,1	0,00018	368,1	33,4
312,6	8,14	283,1	0,00034	373,1	37,0
308,9	7,15	288,1	0,00059	378,1	40,4
303,6	5,83	293,1	0,00076	383,1	43,9
299,1	4,91	298,1	0,00121	388,1	47,2
294	0,00696	303,1	0,00222	393,1	50,6
289,6	0,00212	308,1	0,00841	398,1	54,1
293,1	0,00308	298,1	0,00134	403,1	57,5
288,1	0,0012	303,1	0,00325	408,1	61,2
283,1	0,00055	308,1	0,00873	413,1	64,1
278,1	0,00023	313,1	0,0254	418,1	66,6
273,1	0,00011	318,1	0,0685	423,1	68,7

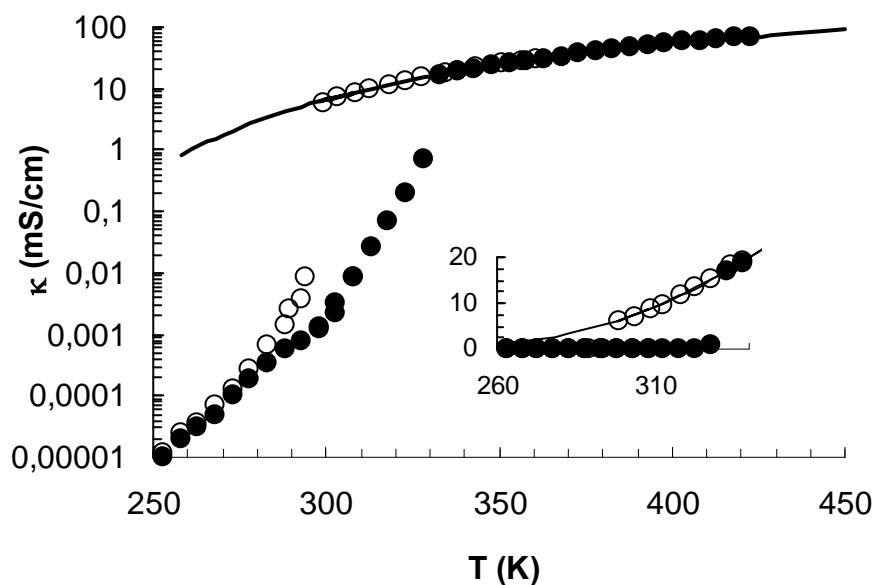
Figura 4.27: Conductividad eléctrica del EMIM- PF_6 frente a la temperatura.

Tabla 4.23. Valores de la conductividad eléctrica del BMIM-PF₆ en función de la temperatura.

BMIM-PF ₆			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
298,1	1,316	338,1	8,78
293,1	0,989	343,1	10,17
288,1	0,721	348,1	11,63
283,1	0,515	353,1	13,2
278,1	0,355	358,1	14,86
273,1	0,239	353,1	13,24
268,1	0,1506	343,1	10,17
263,1	0,0917	343,1	10,26
258,1	0,0578	348,1	11,61
263,1	0,0925	353,1	13,14
268,1	0,1512	358,1	14,77
273,1	0,234	363,1	16,45
278,1	0,356	368,1	18,15
283,1	0,516	373,1	20,24
288,1	0,720	378,1	22,02
293,1	0,981	383,1	23,79
298,1	1,315	388,1	25,48
303,1	1,76	393,1	27,18
308,1	2,30	398,1	28,63
313,1	3,06	403,1	30,08
318,1	3,84	408,1	31,21
323,1	4,71	413,1	32,26
328,1	6,31	419,1	32,90
333,1	7,52		

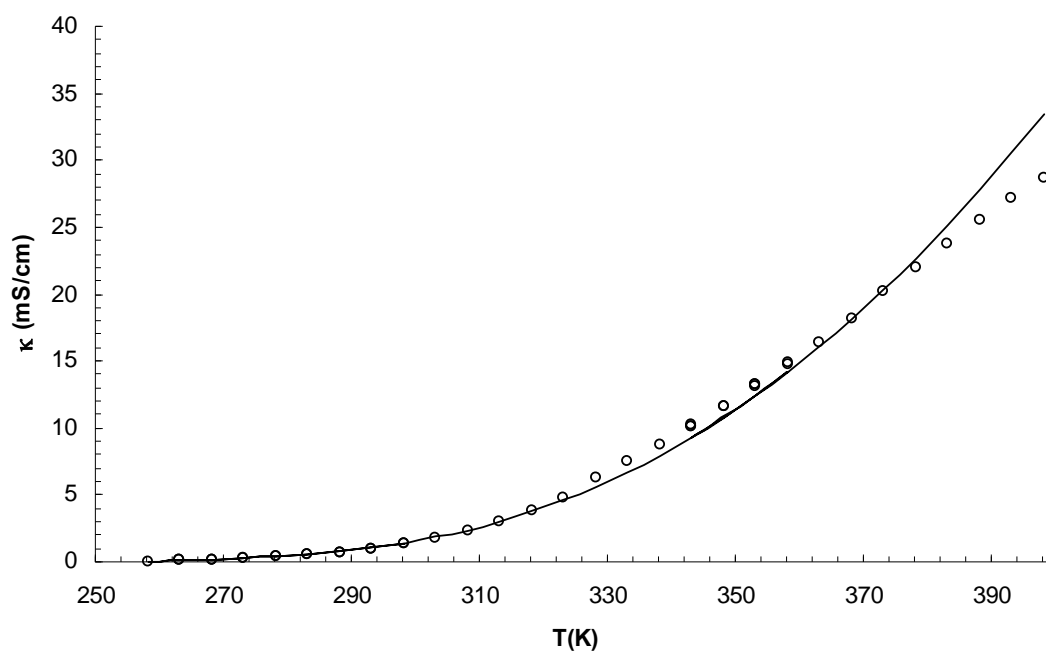
**Figura 4.28:** Conductividad eléctrica del BMIM-PF₆ frente a la temperatura.

Tabla 4.24. Valores de la conductividad eléctrica del HMIM-PF₆ en función de la temperatura.

HMIM-PF ₆	
T(K)	κ (mS/cm)
253,4	0,0106
258,3	0,01939
263,2	0,0338
268,1	0,0562
273,0	0,0898
277,9	0,1382
282,8	0,208
287,8	0,304
292,8	0,432
297,7	0,597
302,7	0,807
307,8	1,065
312,7	1,386
317,7	1,758
322,8	2,20
327,8	2,71
332,8	3,38
337,7	4,04
342,8	4,82
347,8	5,66
352,5	6,69
357,8	7,78
363,0	8,88
368,1	10,16
372,8	11,5

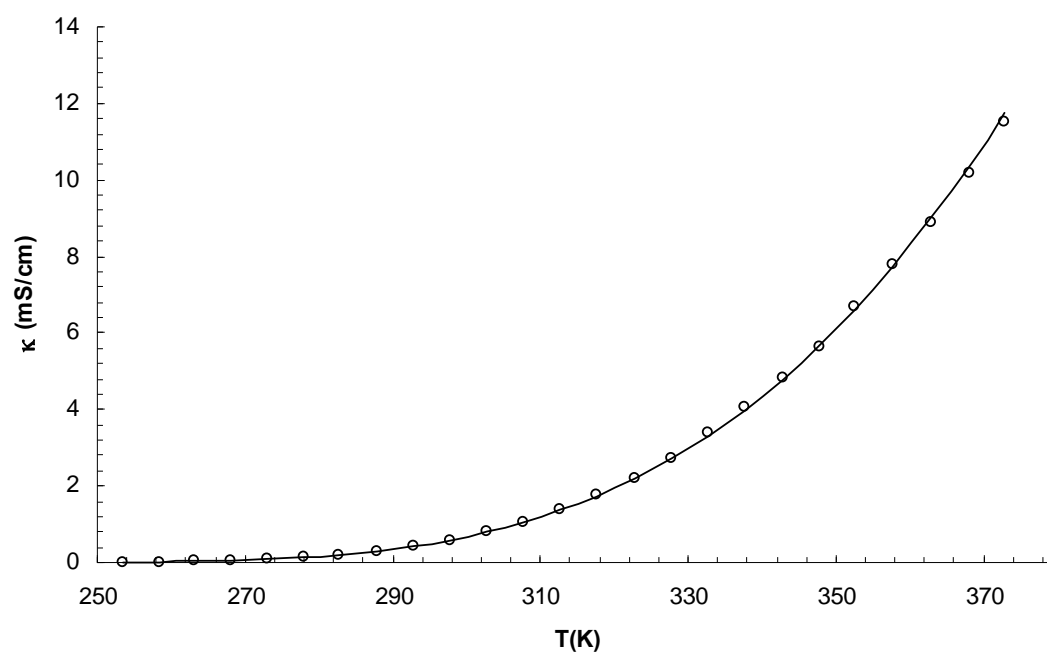
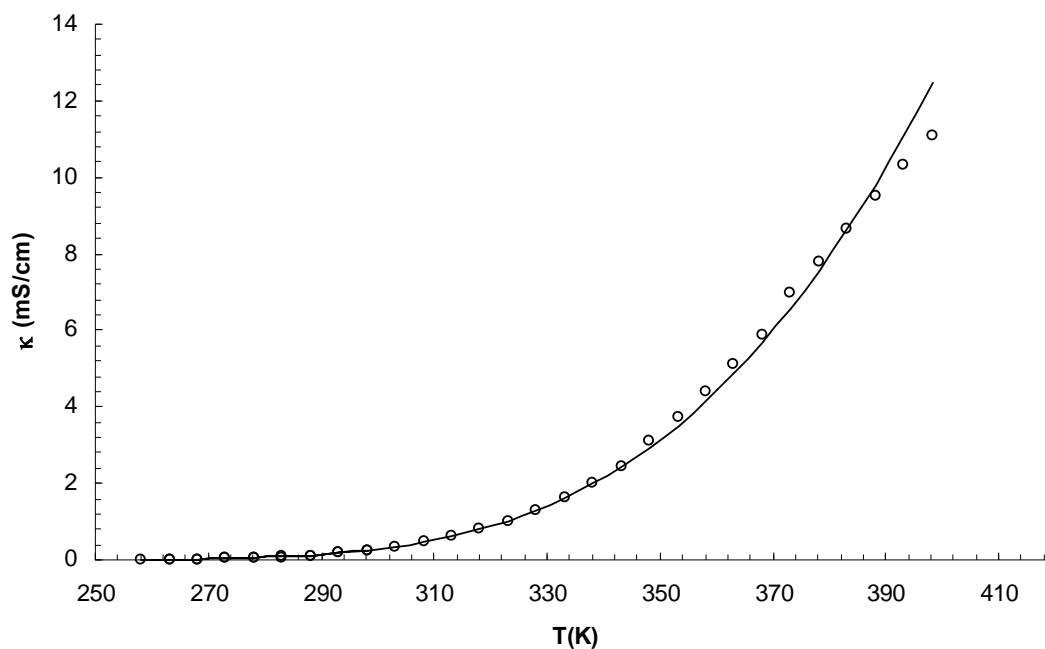
**Figura 4.29:** Conductividad eléctrica del HMIM-PF₆ frente a la temperatura.

Tabla 4.25. Valores de la conductividad eléctrica del MOIM-PF₆ en función de la temperatura.

MOIM-PF ₆			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
298,1	0,247	313,1	0,612
293,1	0,1726	318,1	0,793
288,1	0,1181	323,1	1,014
283,1	0,0787	328,1	1,273
278,1	0,0508	333,1	1,607
273,1	0,0315	338,1	2,004
268,1	0,0185	343,1	2,45
263,1	0,01104	348,1	3,11
258,1	0,00604	353,1	3,72
263,1	0,01102	358,1	4,39
268,1	0,01823	363,1	5,13
273,1	0,0308	368,1	5,90
278,1	0,0509	373,1	6,96
283,1	0,070	378,1	7,808
288,1	0,118	383,1	8,64
293,1	0,1722	388,1	9,488
298,1	0,244	393,1	10,32
303,1	0,338	398,1	11,104
308,1	0,457		

**Figura 4.30:** Conductividad eléctrica del MOIM-PF₆ frente a la temperatura.

4.1.2.3 EMIM- C_nS

Tabla 4.26. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-MS en función de la temperatura.

EMIM-MS			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
358,0	37,10	283,0	4,01
353,0	34,16	278,0	3,14
348,0	30,94	273,0	2,48
343,0	27,286	268,0	1,89
338,0	24,458	263,0	1,45
333,0	21,826	258,0	1,07
328,0	19,292	253,0	0,77
323,0	16,912	248,0	0,56
318,0	14,672	243,0	0,38
313,0	12,628	238,0	0,26
308,0	10,724	233,0	0,184
303,0	9,016	228,0	0,1069
298,0	7,462	223,0	0,0758
293,0	6,09	218,0	0,0443
288,0	4,90	213,0	0,02785
298,0	7,10	208,0	0,01786
293,0	5,96	203,0	0,01142
288,0	4,89	198,0	0,00625

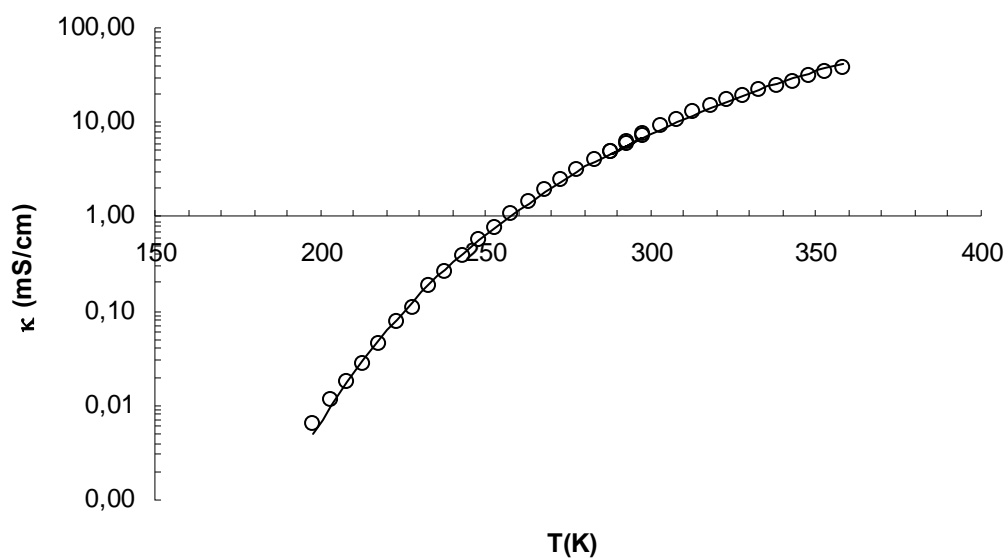


Figura 4.31: Conductividad eléctrica del EMIM-MS frente a la temperatura.

Tabla 4.27. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-ES en función de la temperatura.

EMIM-ES					
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
433,0	68,6	273,9	0,877	224,2	0,00135
428,0	65,8	272,7	0,722	223,0	0,000977
423,0	62,9	271,5	0,687	221,8	0,000703
418,0	60	270,2	0,681	220,5	0,000508
413,0	56,8	269,0	0,610	219,2	0,000365
408,0	53,9	267,7	0,544	218,0	0,000269
403,0	50,9	266,5	0,490	216,8	0,000207
398,0	47,7	265,3	0,439	215,5	0,000151
393,0	44,7	264,0	0,398	214,3	0,000121
388,0	41,5	263,0	0,363	213,1	0,000088
383,0	38,6	261,5	0,312	212,3	0,000077
378,0	35,7	260,3	0,275	211,8	0,000071
373,0	32,9	259,0	0,240	211,3	0,000063
368,0	30,0	257,8	0,216	210,8	0,000054
363,0	26,8	256,6	0,1923	210,3	0,000044
358,0	24,1	255,3	0,1658	209,8	0,000038
353,0	21,8	254,1	0,1417	209,3	0,000031
348,0	19,5	252,8	0,1221	208,8	0,000027
343,2	17,47	251,6	0,0945	208,3	0,000021
338,0	15,38	250,3	0,0784	207,8	0,000018
333,0	13,51	249,1	0,0657	207,3	0,000016
328,0	11,78	247,9	0,0553	206,9	0,000014
323,0	10,10	246,6	0,0474	206,4	0,000012
318,0	8,61	245,4	0,0417	205,9	0,00001
313,0	7,24	244,1	0,0379	205,4	0,000008
308,0	6,06	242,9	0,0353	204,9	0,000007
303,0	4,85	241,6	0,0308	204,4	0,000006
301,3	3,99	240,4	0,0262	203,9	0,000006
298,8	3,40	239,1	0,0219	203,4	0,000005
296,3	3,25	237,9	0,01883	202,9	0,000005
293,9	3,04	236,7	0,01562	202,4	0,000004
291,3	2,37	235,9	0,01362	201,9	0,000004
288,9	1,857	234,2	0,00985	201,4	0,000003
286,4	1,756	232,9	0,00770		
283,9	1,473	231,7	0,00598		
281,4	1,289	230,5	0,00459		
278,9	1,138	229,2	0,00351		
276,4	1,035	227,9	0,00268		
275,2	0,987	226,7	0,00206		

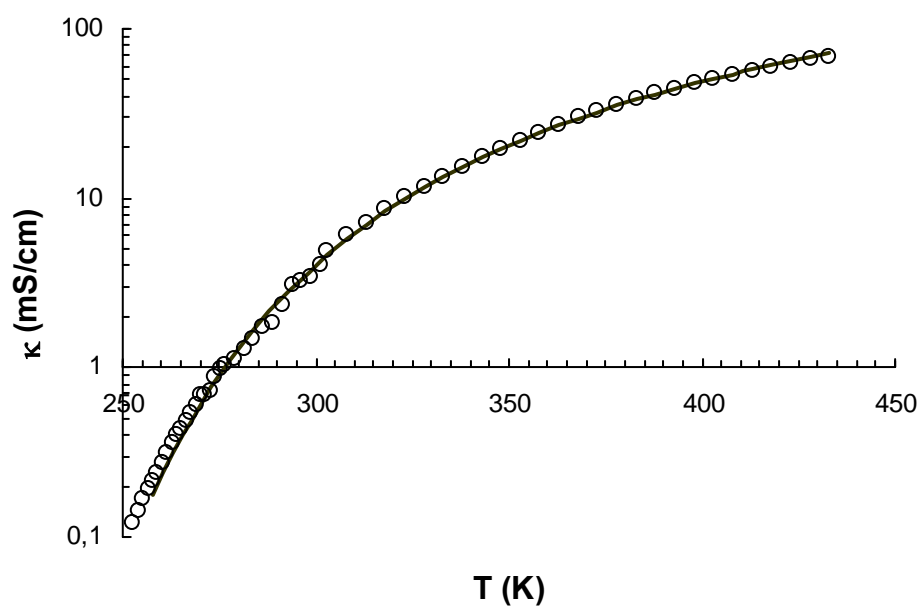


Figura 4.32: Conductividad eléctrica del EMIM-ES frente a la temperatura.

Tabla 4.28. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-HS en función de la temperatura.

EMIM-HS			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
Bajada		298,2	0,767
422,8	21,9	293,5	0,563
418,0	20,9	288,8	0,402
413,0	19,41	284,1	0,273
408,0	18,31	279,4	0,1771
403,0	17,20	274,7	0,1117
398,0	16,01	269,9	0,0716
393,0	15,03	265,2	0,044
388,0	13,99	261,0	0,0255
383,0	12,94	256,0	0,000048
378,0	11,92	256,0	0,000048
373,0	10,91	Subida	
368,0	9,92	258,0	0,000062
363,0	8,96	261,0	0,000101
358,0	8,01	263,7	0,00015
353,0	7,12	266,0	0,00023
348,0	6,26	268,3	0,000455
343,0	5,47	270,7	0,000689
340,6	4,94	273,1	0,00109
336,1	4,27	276,4	0,00238
331,5	3,64	278,7	0,00449
326,8	3,06	281,1	0,01029
322,0	2,53	283,5	0,0265
317,3	2,07	286,6	0,205
312,6	1,67	289,4	0,412
308,0	1,328	292,1	0,508
302,9	1,015	294,4	0,594

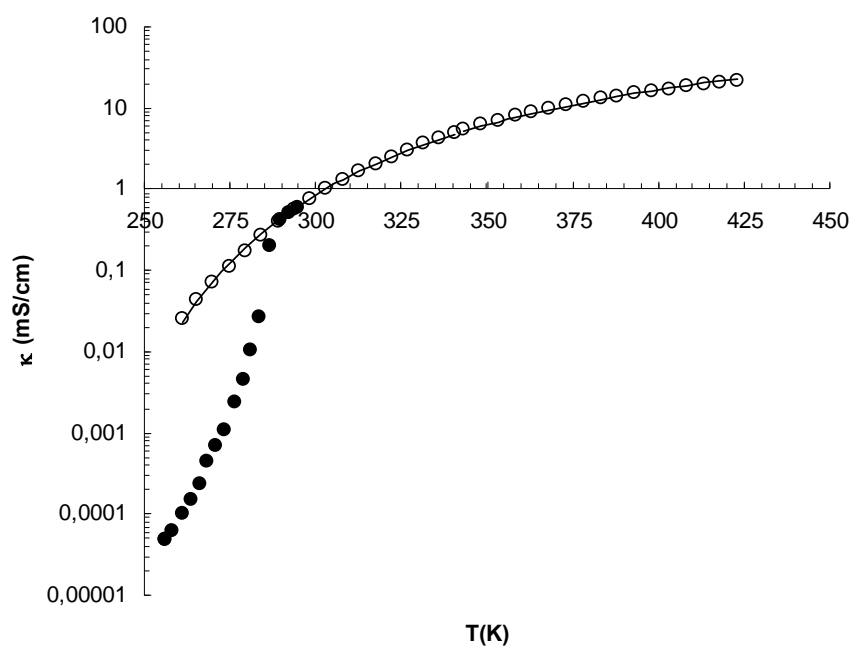
**Figura 4.33:** Conductividad eléctrica del EMIM-HS frente a la temperatura.

Tabla 4.29. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-OS en función de la temperatura.

EMIM-OS			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
Subida		Subida	
257,1	0,00004	333,1	2,32
263,1	0,00011	338,1	2,79
268,1	0,00034	343,1	3,29
273,1	0,00143	348,1	3,85
278,1	0,00837	353,1	4,47
280,1	0,0292	358,1	5,14
281,1	0,0448	363,1	5,84
282,1	0,0881	368,1	6,61
283,1	0,1633	373,1	7,31
288,1	0,245	Bajada	
293,1	0,340	288,1	0,245
298,1	0,458	283,1	0,171
303,1	0,601	278,1	0,1174
308,1	0,776	273,1	0,0769
313,1	0,981	268,1	0,0486
318,1	1,237	263,1	0,0305
323,1	1,532	258,1	0,01741
328,1	1,928	255,1	0,00002

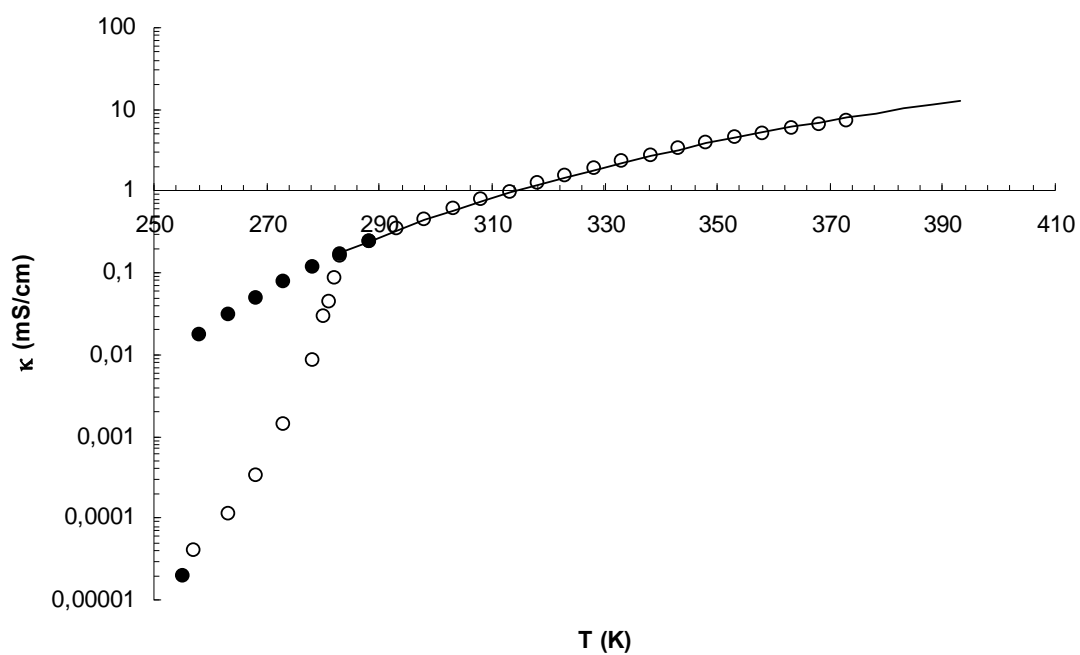
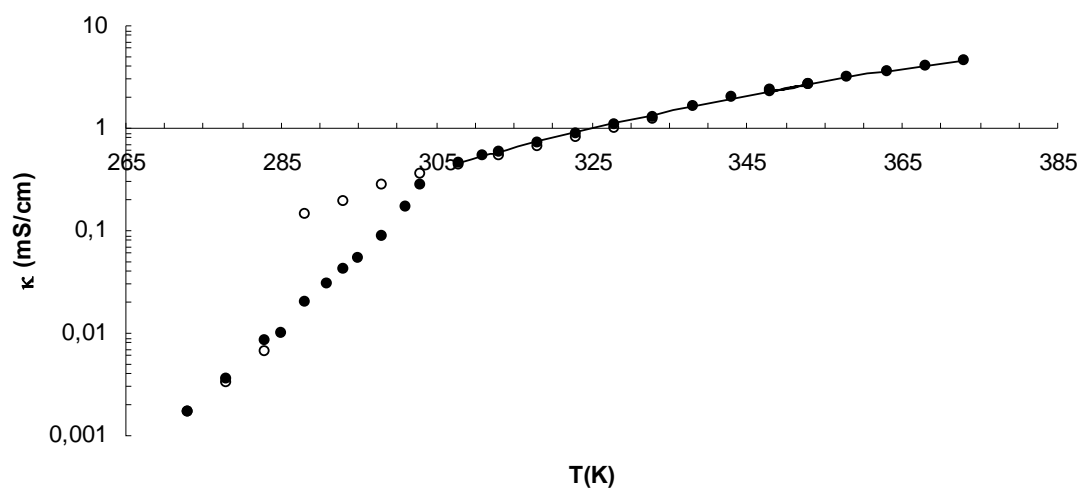
**Figura 4.34:** Conductividad eléctrica del EMIM-OS frente a la temperatura.

Tabla 4.30. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-DS en función de la temperatura.

EMIM-DS			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Subida	
333,0	1,244	293,0	0,0418
328,0	1,002	295,0	0,0545
323,0	0,824	298,0	0,0881
318,0	0,671	301,0	0,1715
313,0	0,542	303,0	0,284
308,0	0,435	308,0	0,467
303,0	0,360	311,0	0,538
298,0	0,275	313,0	0,588
293,0	0,1938	318,0	0,728
288,0	0,1447	323,0	0,896
283,0	0,0067	328,0	1,083
278,0	0,00335	333,0	1,297
273,0	0,00173	338,0	1,640
Subida		343,0	1,992
273,0	0,00173	348,0	2,32
278,0	0,00351	353,0	2,73
283,0	0,00843	358,0	3,13
285,0	0,0101	363,0	3,57
288,0	0,0205	368,0	4,02
291,0	0,0308	373,0	4,54

**Figura 4.35:** Conductividad eléctrica del EMIM-DS frente a la temperatura.

4.1.2.4 EMIM-halogenados.

Tabla 4.32. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-Cl (93% pureza) en función de la temperatura.

EMIM-Cl (93%)			
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Bajada	
453,1	117,8	328,1	6,04
448,1	111,9	322,0	4,40
443,1	106,3	317,5	3,29
438,1	100,9	312,7	2,14
433,1	95,5	308,8	1,57
428,1	89,9	302,7	0,939
423,1	84,1	298,2	0,622
		Subida	
418,1	78,3	259,3	0,0386
413,1	72,6	263,1	0,0513
408,1	67,6	268,1	0,0724
403,1	62,9	273,4	0,1098
398,1	58,4	279,6	0,1612
393,1	53,4	284,8	0,218
388,1	48,5	285,7	0,223
383,1	43,8	289,7	0,284
378,1	38,6	290,2	0,284
373,1	34,1	294,5	0,351
367,8	28,7	299,3	0,449
362,0	24,9	304,1	0,565
357,2	21,2	309,1	0,707
354,2	19,5	313,3	0,906
350,5	16,69	318,9	1,181
348,1	15,42	323,2	1,472
341,9	12,09	328,4	2,01
338,5	10,23	333,2	2,79
334,1	8,27		

Tabla 4.31. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-Cl (99% pureza) en función de la temperatura.

EMIM-Cl (99%)			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Subida	
366,7	26,7	328,1	0,1649
360,4	21,5	333,1	0,220
355,0	18,68	338,1	0,335
350,0	15,69	343,1	0,502
345,6	13,27	348,1	0,871
341,2	11,16	353,1	2,35
337,8	9,75	358,1	7,01
333,5	8,02	363,1	23,0
328,4	6,28	368,1	26,2
323,7	4,87	373,1	30,0
317,7	3,44	378,1	33,9
312,8	2,56	383,1	37,7
308,7	1,939	388,1	41,7
302,9	1,286	393,1	45,8
295,8	0,249	398,1	50,1
289	0,025	403,1	54,2
Subida		408,1	58,5
298,1	0,01827	413,1	62,6
303,1	0,0254	418,1	66,6
308,1	0,0358	423,1	70,3
313,1	0,0496	428,1	73,8
318,1	0,0741	433,1	77,1
323,1	0,1085		

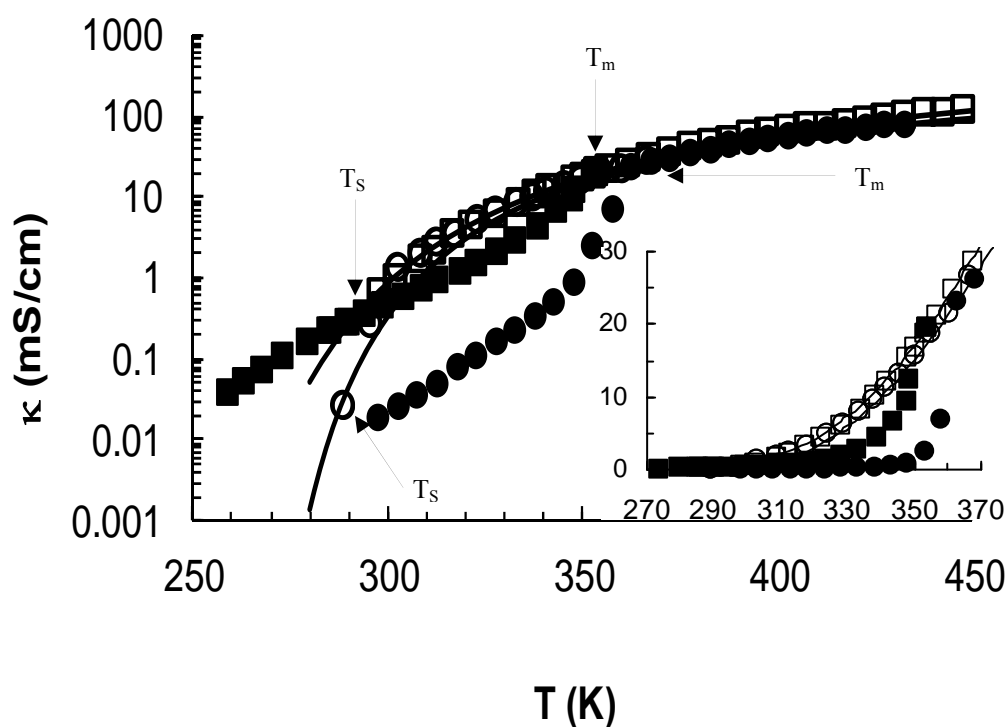
**Figura 4.36:** EMIM-Cl al 99% (círculos negros y blancos) y 93 % de pureza (cuadrados negros y blancos).

Tabla 4.34. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-Br en función de la temperatura.

EMIM-Br					
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Bajada		Bajada	
484,1	137,21	358,1	22,69	278,2	0,1401
481,1	133,99	355,6	21,22	273,1	0,1132
478,1	131,73	353,1	19,22	268,1	0,0633
473,1	127,73	348,1	16,52	263,1	0,0544
471,6	124,95	342,8	13,85	258,1	0,0476
468,1	121,82	340,6	12,82	Subida	
463,1	116,86	339,1	12,11	258,1	0,0492
458,1	112,08	338,1	11,67	263,1	0,0544
453,1	106,86	337,1	11,23	268,1	0,0633
448,1	101,73	336,6	11,00	273,1	0,1097
443,1	96,86	336,1	10,81	278,1	0,1299
430,6	84,08	335,6	10,57	283	0,1584
428,1	81,82	353,9	19,16	287,9	0,1876
423,1	77,12	348,1	15,99	293,1	0,226
418,1	71,91	343,1	13,62	298,2	0,274
413,1	66,26	337,3	11,26	303,4	0,321
408,1	60,78	333,1	1,704	312,5	0,496
403,1	55,91	328,1	1,204	323	0,789
398,1	51,82	323,4	0,921	330,9	1,303
393,1	47,65	318,2	0,710	332,8	1,529
388,1	43,65	313,3	0,579	334,6	1,823
384,1	40,52	308	0,467	335,7	2,02
383,1	39,74	303,3	0,386	337,6	2,62
377,1	34,87	298,6	0,320	339,2	3,20
373,1	32,17	293,2	0,258	341,4	4,51
368,1	28,87	288,1	0,209	343,9	7,81
363,1	25,65	282,9	0,1699	345,2	11,98

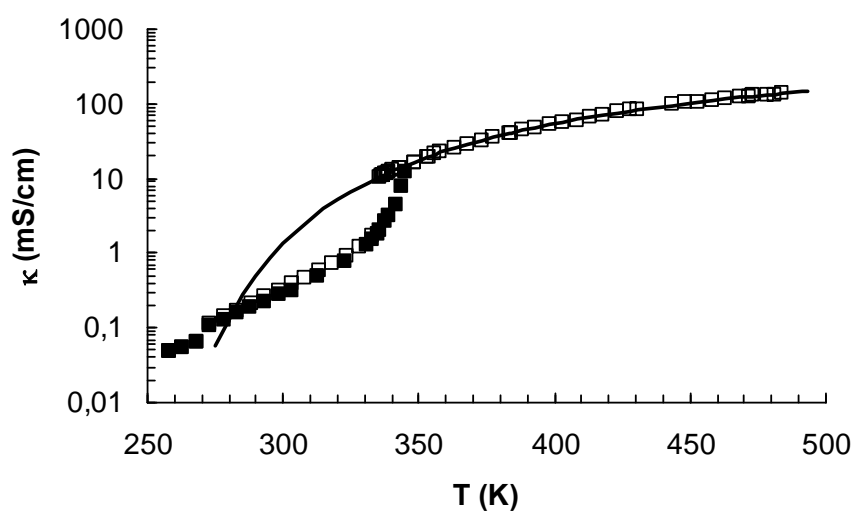
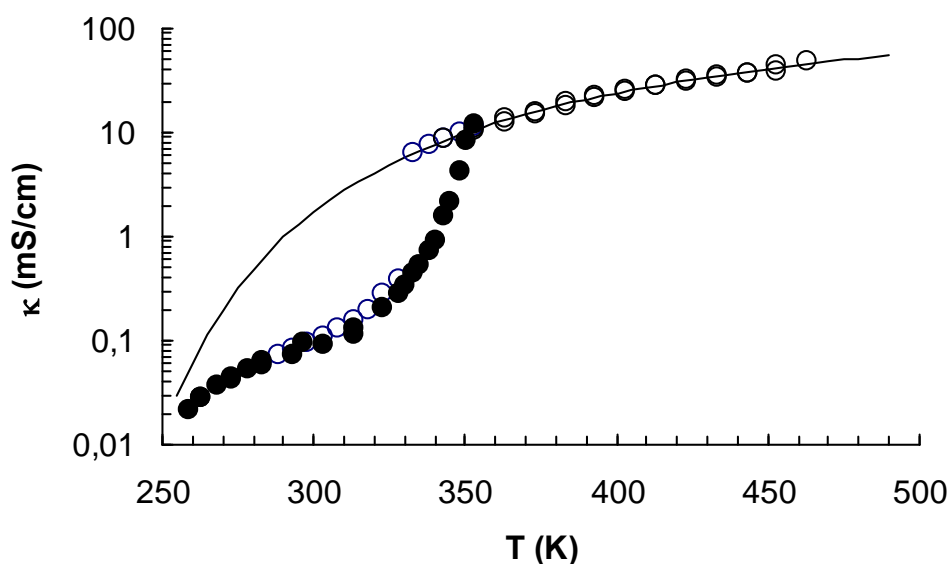
**Figura 4.37:** Conductividad eléctrica del EMIM-Br frente a la temperatura.

Tabla 4.35. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-I en función de la temperatura.

EMIM-I					
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
Bajada		345,1	2,19	413,1	85,1
283,1	0,0641	348,1	4,21	403,1	76,4
278,1	0,0541	350,1	8,27	393,1	67,3
273,1	0,0448	353,1	12,18	383,1	57,9
268,1	0,0369	Subida		373,1	47,3
263,1	0,0277	297,4	0,759	363,1	41,9
258,6	0,0216	353,1	26,2	353,1	33,2
Subida		363,1	31,3	343,1	26,1
263,1	0,0287	373,1	37,5	301,5	0,968
273,1	0,0424	383,1	44,7	353,1	11,38
283,1	0,0576	393,1	53,1	348,1	10,03
293,1	0,0738	403,1	62,1	343,1	8,71
303,1	0,0901	413,1	71,4	338,1	7,52
313,1	0,1121	423,1	80,9	333,1	6,33
296,8	0,0952	433,1	88,3	328,1	0,388
313,1	0,1292	443,1	91,1	323,1	0,282
323,1	0,204	453,1	109,3	318,1	0,1978
328,1	0,280	463,1	121,7	313,1	0,1546
330,1	0,346	Bajada		308,1	0,1303
333,1	0,441	463,1	121,7	303,1	0,1107
335,1	0,523	453,1	117,3	298,1	0,0958
338,1	0,741	443,1	112,1	293,1	0,0830
340,1	0,902	433,1	102,9	288,1	0,0716
343,1	1,552	423,1	94,1	283,1	0,0616

**Figura 4.38:** Conductividad eléctrica del EMIM-I frente a la temperatura.

4.1.2.5. *CnMIM-ioduros:*

En esta serie de compuestos vamos a medir a su conductividad eléctrica para su posible utilización como electrolitos en placas solares DSSC. Este trabajo se realiza en colaboración con la empresa SolarPrint y es por ello que en este caso las medidas que se realizan no son de líquidos iónicos puros sino de mezclas con yodo y etanol. En trabajos previos realizados en el laboratorio hemos comprobado que la relación más adecuada (es decir, con la que se consigue una mayor conductividad), es de 1,67:1 en fracción molar de líquido iónico frente a fracción molar de yodo. Una vez preparada esta muestra se mezclan con etanol al 50% p/p (es necesario tener en cuenta que no son solubles en agua). Realizamos este proceso para las 4 muestras y estudiamos los valores de conductividad obtenidos.

Tabla 4.36. Valores de la conductividad eléctrica del MMIM-I+I₂+CH₃CH₂OH en función de la temperatura.

T (K)	κ (mS/cm)
297,7	17,17
302,8	19,1
307,8	21,0
312,8	23,1
317,8	25,1
322,7	27,2
327,7	29,4

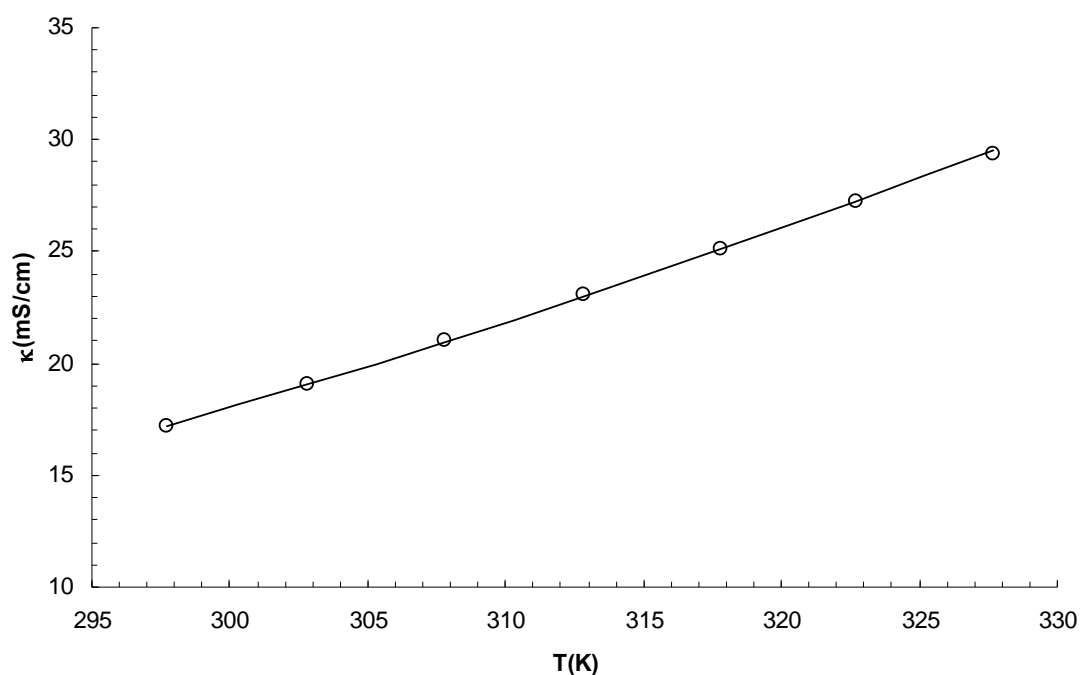
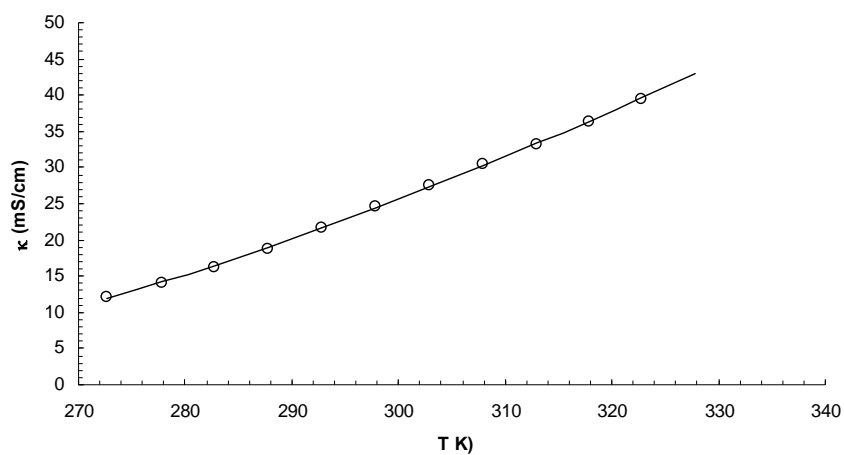


Figura 4.39: Conductividad eléctrica del MMIM-I + I₂ + CH₃CH₂OH frente a la temperatura.

Tabla 4.37. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH en función de la temperatura.

T (K)	κ (mS/cm)
272,7	12,16
277,8	14,01
282,7	16,23
287,7	18,69
292,8	21,7
297,8	24,7
302,9	27,6
307,9	30,4
312,9	33,3
317,8	36,3
322,8	39,4
327,8	42,7

**Figura 4.40:** Conductividad eléctrica del EMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH frente a la temperatura.**Tabla 4.38.** Valores de la conductividad eléctrica del PMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH en función de la temperatura.

T(K)	κ (mS/cm)
273,1	8,59
277,9	10,02
282,8	11,5
287,8	13,08
292,9	14,83
297,8	16,6
302,9	18,52
307,8	20,5
312,7	22,4
317,6	24,5
322,5	26,6
327,5	28,9

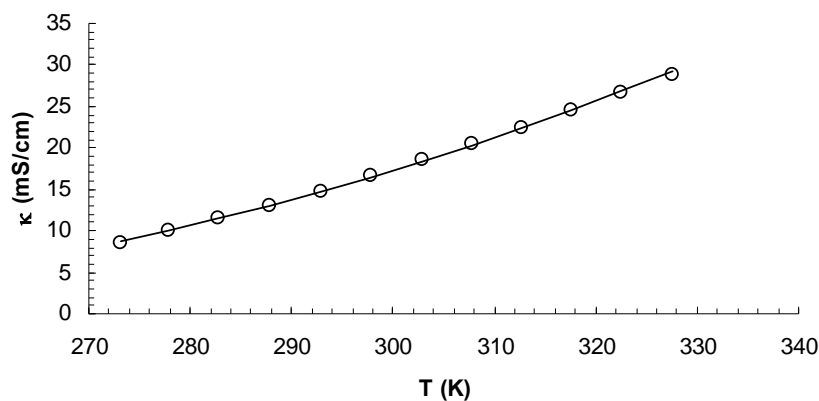


Figura 4.41: Conductividad eléctrica del PMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH frente a la temperatura.

Tabla 4.39. Valores de la conductividad eléctrica del BMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH en función de la temperatura.

T(K)	κ (mS/cm)
273,2	8,14
277,9	9,24
282,9	10,61
287,9	12,05
292,9	13,6
297,8	15,22
302,8	16,95
307,9	18,8
312,9	20,7
317,8	22,7
322,7	24,7
327,7	26,8

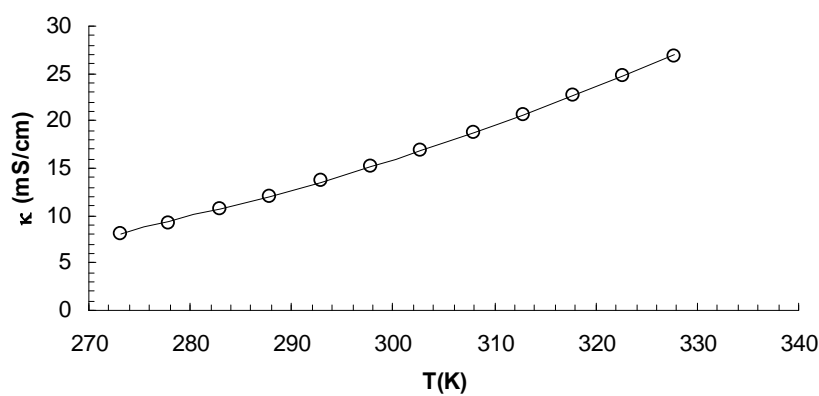


Figura 4.42: Conductividad eléctrica del BMIM-I+I₂ + CH₃CH₂OH frente a la temperatura.

4.1.2.6. EMIM-Tosilato

Tabla 4.40. Valores de la conductividad eléctrica del EMIM-TS en función de la temperatura.

EMIM-TS					
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Subida		Subida		Bajada	
259,1	0,00003	307,1	0,00033	438,0	40,0
260,1	0,00003	308,1	0,00039	433,0	37,9
261,1	0,00004	309,1	0,00046	428,0	35,7
262,1	0,00004	310,1	0,00056	423,0	33,6
263,1	0,00004	311,1	0,00069	418,0	31,3
264,1	0,00004	312,1	0,00087	413,0	29,0
265,1	0,00004	313,1	0,00119	408,0	26,9
266,1	0,00004	314,1	0,00152	403,0	24,7
267,1	0,00004	315,1	0,00200	398,0	22,6
268,1	0,00004	316,1	0,00272	393,0	20,1
269,1	0,00004	317,1	0,00376	388,0	18,23
270,1	0,00005	318,1	0,00575	383,0	16,36
271,1	0,00005	319,1	0,00771	378,0	14,63
272,1	0,00005	320,1	0,01915	373,0	12,89
273,1	0,00005	321,1	0,0275	368,0	11,29
274,1	0,00005	322,1	0,0394	363,0	9,54
275,1	0,00005	323,1	0,0610	358,0	8,43
276,1	0,00005	324,1	0,0945	353,0	6,97
277,1	0,00006	325,1	0,1522	347,8	5,91
278,1	0,00006	326,1	0,271	343,0	5,12
279,1	0,00007	327,1	0,542	338,0	4,19
280,1	0,00007	328,1	1,515	333,0	3,43
281,1	0,00007	328,1	2,74	328,0	2,74
282,1	0,00007	333,1	3,43	323,0	2,15
283,1	0,00008	338,1	4,19	318,0	1,703
285,1	0,00009	343,1	5,12	313,0	1,292
287,1	0,0001	347,9	5,91	308,0	0,910
288,1	0,00011	353,1	6,97	303,0	0,612
289,1	0,00011	358,1	8,43	298,0	0,385
290,1	0,00012	363,1	9,54	293,0	0,1279
291,1	0,00012	368,1	11,29	288,0	0,0698
292,1	0,00013	373,1	12,89	283,0	0,0352
293,1	0,00013	378,1	14,63	278,0	0,01609
294,1	0,00013	383,1	16,36	273,0	0,0067
295,1	0,00014	388,1	18,23	268,0	0,00258
296,1	0,00014	393,1	20,1	263,0	0,00005
297,1	0,00015	398,1	22,6	258,0	0,00003
298,1	0,00016	403,1	24,7		
299,1	0,00016	408,1	26,9		
301,1	0,0002	413,1	29,0		
302,1	0,00022	418,1	31,3		
303,1	0,00024	423,1	33,6		
304,1	0,00024	428,1	35,7		
305,1	0,00026	433,1	37,9		
306,1	0,00029	438,1	40,0		

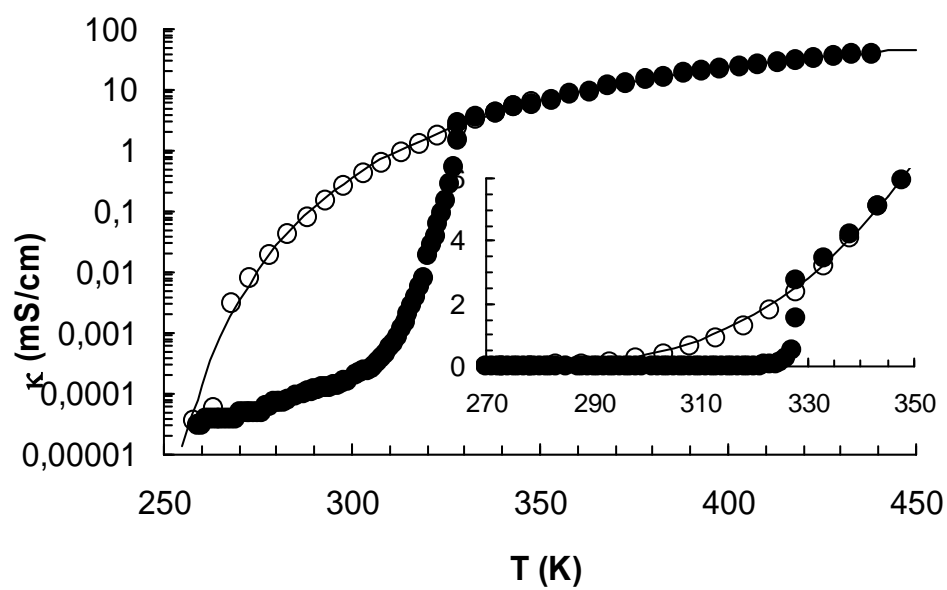


Figura 4.43: Conductividad eléctrica del EMIM-TS frente a la temperatura.

4.1.2.7 Compuestos basados en el catión $EMPy^+$ (piridinius).

Tabla 4.41. Valores de la conductividad eléctrica del EMPy-ES en función de la temperatura.

EMPY-ES			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
423,0	42,4	331,7	9,89
418,0	41,0	327,1	8,51
413,0	39,4	322,3	7,25
407,9	37,7	317,5	6,09
403,0	35,8	312,8	5,06
398,0	34,1	307,9	4,11
393,0	32,2	303,0	3,29
388,0	30,4	298,2	2,60
383,0	28,5	293,7	2,03
378,0	26,7	288,5	1,492
373,0	24,8	283,8	1,084
368,0	22,9	279,1	0,757
363,0	21,1	274,3	0,508
358,0	18,83	269,6	0,324
353,0	17,08	264,8	0,1918
348,0	15,33	260,0	0,1065
343,0	13,66	255,0	0,058
338,0	12,05		

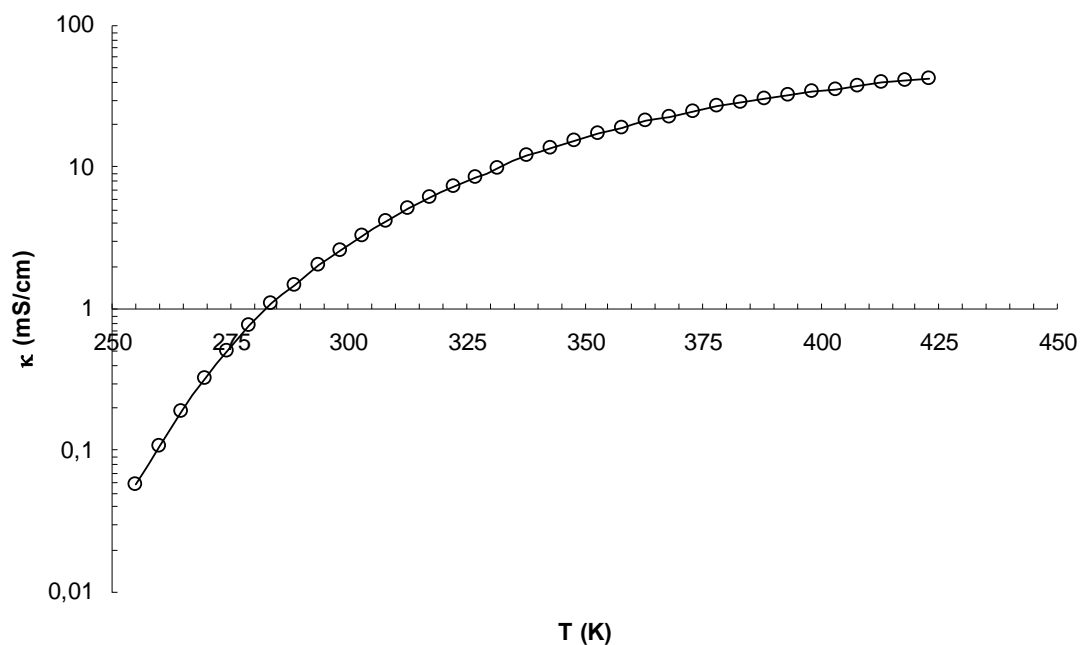
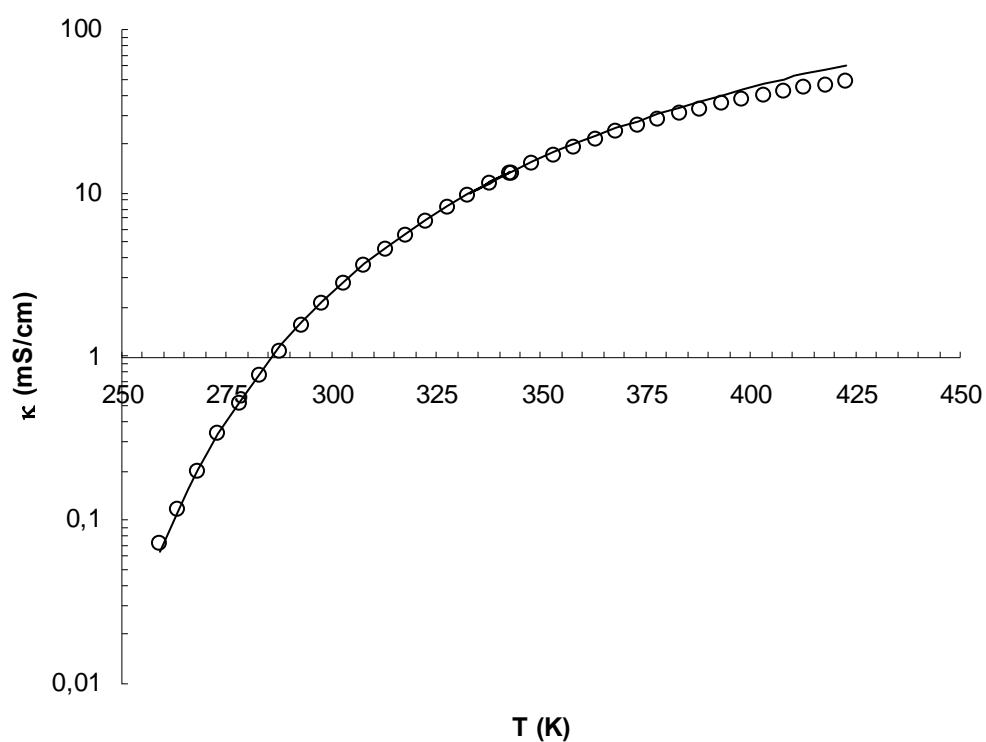


Figura 4.44: Conductividad eléctrica del EMPy-ES frente a la temperatura.

Tabla 4.42. Valores de la conductividad eléctrica del BMPy-BF₄ en función de la temperatura.

1-Butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate (BMPy-BF₄)			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
423,0	47,5	342,6	13,25
418,0	45,8	337,6	11,32
413,0	43,8	332,6	9,65
408,0	41,8	327,6	8,12
403,0	39,6	322,6	6,75
398,0	37,3	317,7	5,56
393,0	35,0	312,9	4,51
388,0	32,5	307,9	3,59
383,0	30,3	302,9	2,79
378,0	27,9	297,9	2,09
373,0	25,6	293	1,569
368,0	23,5	287,9	1,071
363,0	21,0	282,9	0,755
358,0	18,86	278,0	0,513
353,0	16,99	273,1	0,334
348,0	15,16	268,1	0,200
343,0	13,32	263,2	0,1155
338,0	13,19	259,0	0,0717
333,0	11,21		

**Figura 4.45:** Conductividad eléctrica del BMPy-BF₄ frente a la temperatura.

4.1.2.8 Compuestos basados en el catión piperidinio.

Tabla 4.43. Valores de la conductividad eléctrica del BMPPI en función de la temperatura.

1-butyl-1-methylpiperidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide BMPPI			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
423,1	24,88	332,8	4,88
418,0	23,68	327,8	4,11
413,0	22,48	322,8	3,45
408,0	20,88	317,8	2,84
403,0	19,68	312,9	2,32
398,0	18,48	307,8	1,834
393,0	17,28	302,9	1,444
388,0	16,08	297,9	1,015
383,0	14,904	293,0	0,773
378,0	13,728	288,0	0,561
373,0	12,608	283,1	0,401
368,0	11,504	278,1	0,267
363,0	10,416	272,8	0,1593
358,0	9,392	267,9	0,0948
353,0	8,392	263,0	0,059
348,0	7,456	258,0	0,0335
342,8	6,59	254,0	0,0222
337,9	5,72		

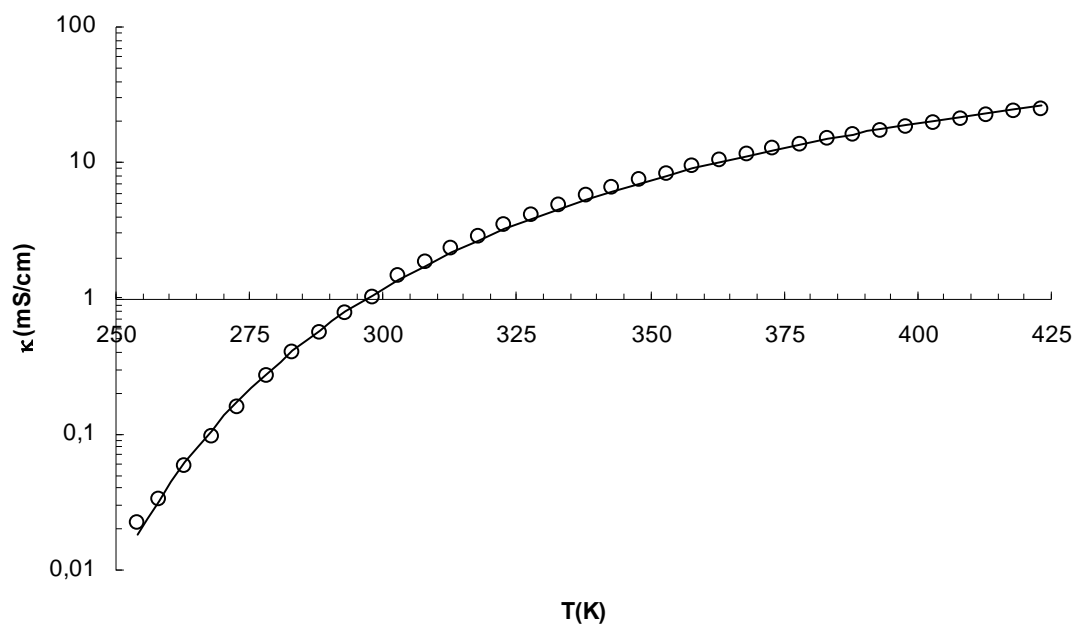


Figura 4.46: Conductividad eléctrica del BMPPI frente a la temperatura.

4.1.2.9 Compuestos basados en el catión pirrolidinio.

Tabla 4.44. Valores de la conductividad eléctrica del MPRI en función de la temperatura.

MPRI (1-metil-propilpirrolidina bis (trifluorometilsulfonil) imida			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Bajada		Bajada	
423,0	44,9	307,7	5,71
418,1	43,5	302,8	4,82
413,0	41,9	297,8	4,08
408,0	40,3	292,8	3,57
403,0	38,6	288,0	2,89
398,1	36,8	282,9	2,29
393,1	35,0	277,9	1,761
388,1	33,2	272,9	1,200
383,1	31,4	268,0	0,901
378,0	29,5	263,0	0,644
373,1	27,7	258,0	0
368,0	25,8	254,0	0
363,0	23,5	Subida	
358,0	21,7	254,0	0
352,8	19,92	258,0	0
348,0	18,27	263,0	0
343,0	16,65	268,0	0,00001
338,0	15,03	273,0	0,00003
333,0	13,48	278,0	0,222
327,7	10,97	282,8	2,27
322,8	8,99	287,9	2,88
317,8	7,81	292,8	3,55
312,7	6,72		

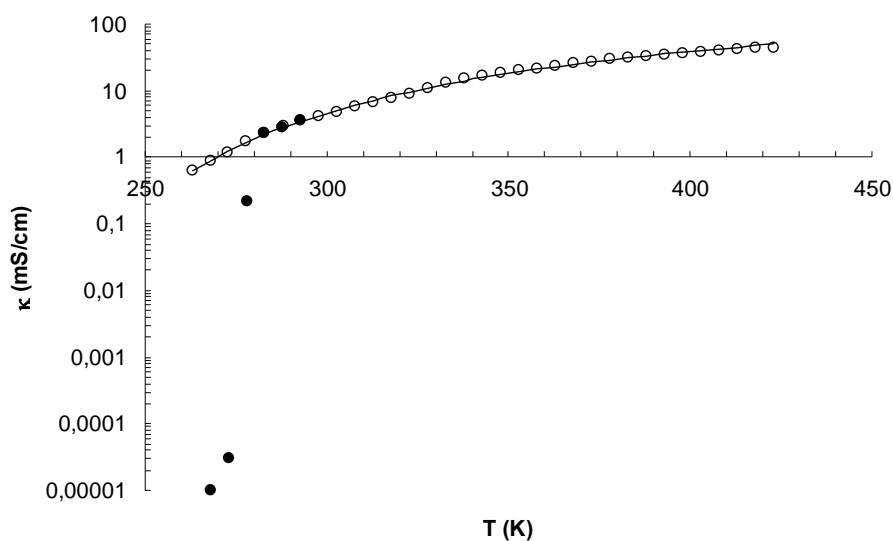


Figura 4.47: Conductividad eléctrica del MPRI frente a la temperatura.

4.1.2.10 Nitratos de amonio.

Tabla 4.45. Valores de la conductividad eléctrica del EAN en función de la temperatura.

EAN			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
Subida		Subida	
256,1	0,1129	371,6	90,5
258,1	0,201	376,1	94,5
263,1	0,3	381,1	98,4
268,1	0,467	385,6	102,5
273,1	0,841	391,1	106,7
278,1	1,885	Bajada	
283,1	6,27	348,1	65,9
288,1	17,81	343,1	61,3
293,1	20,8	338,1	56,8
298,1	24,1	333,1	52,3
303,1	27,5	328,1	47,9
308,1	31,7	323,1	43,8
313,1	35,6	318,1	39,7
318,1	39,6	313,1	35,7
323,1	43,8	303,1	28,2
328,1	48,0	298,1	24,3
333,1	52,4	293,1	20,9
338,1	56,8	288,1	17,83
343,1	61,4	283,1	15,01
348,1	66,0	278,1	12,52
353,1	70,7	273,1	10,23
Subida		268,1	8,15
357,55	77,0	263,1	6,39
362,55	81,3	258,1	4,87
367,15	86,1	256,1	4,28

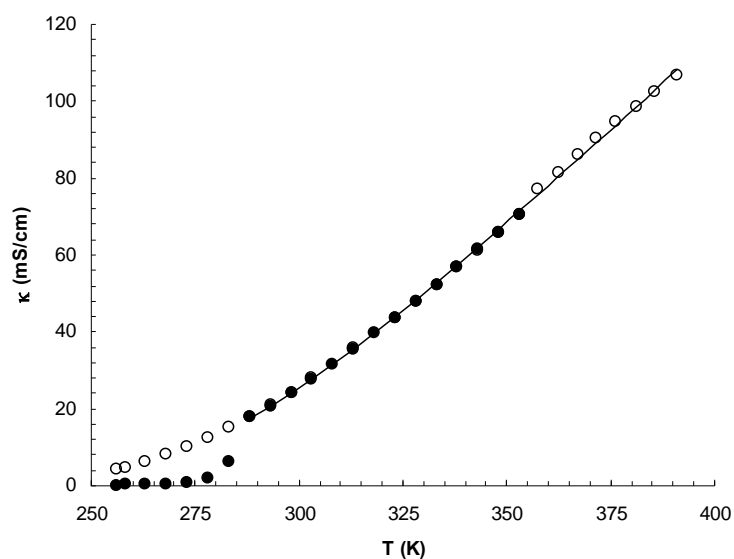


Figura 4.48: Conductividad eléctrica del EAN frente a la temperatura.

Tabla 4.46. Valores de la conductividad eléctrica del PAN en función de la temperatura.

PAN			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Subida		Bajada	
255,8	0,01098	396,8	66,2
258,1	0,01482	391,6	63,0
263,1	0,0302	386,8	59,8
268,1	0,0719	382,1	56,7
273,1	0,315	377,1	53,7
278,1	4,20	372,1	49,4
283,1	5,35	367,3	46,9
288,1	6,69	362,3	44,0
293,1	8,21	358,1	42,0
298,1	9,86	353,1	38,3
303,1	11,68	348,1	35,0
308,1	13,64	343,1	31,9
313,1	15,8	338,1	28,8
318,1	18,08	333,1	25,6
323,1	20,5	328,1	22,7
328,1	23,1	323,1	20,3
333,1	25,8	318,1	17,74
338,1	28,7	313,1	15,63
343,1	31,7	308,1	13,28
348,1	35,4	303,1	11,31
353,1	38,6	298,1	9,53
358,1	42,0	293,1	8,10
362,3	44,0	288,1	6,56
367,3	46,9	283,1	5,23
372,1	49,4	278,1	4,10
377,1	53,7	273,1	3,14
382,1	56,7	268,1	2,27
386,8	59,8	263,1	1,655
391,6	63,0	258,1	0,01419
396,8	66,2	255,8	0,01098

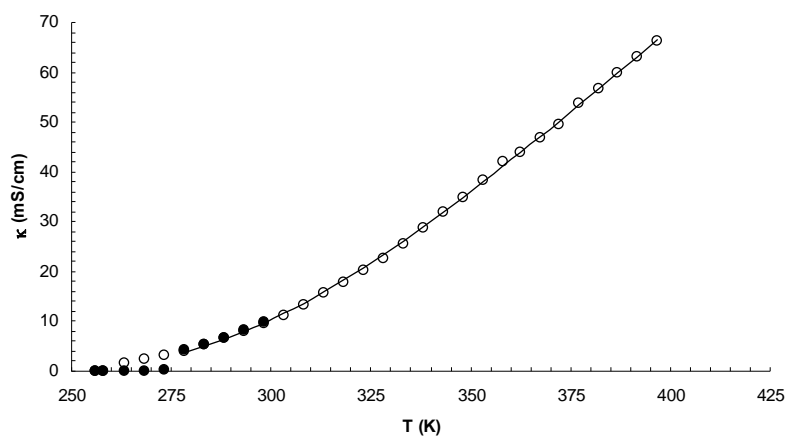
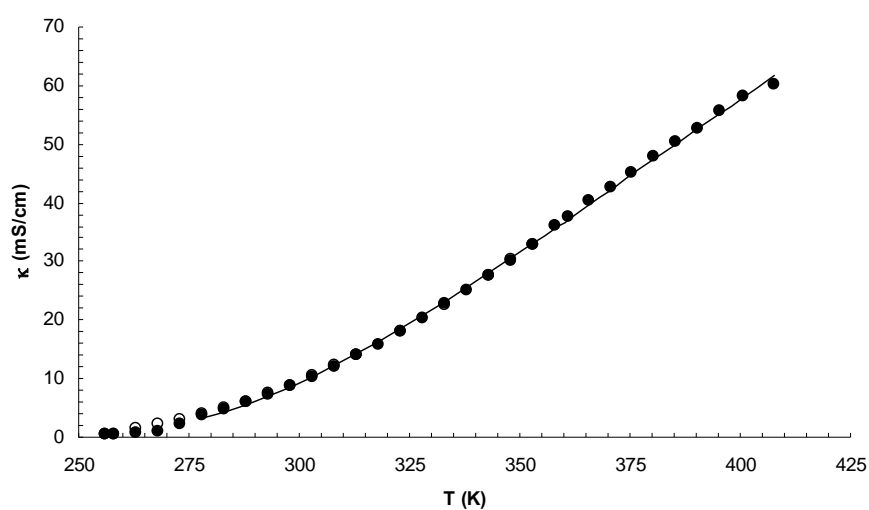
**Figura 4.49:** Conductividad eléctrica del PAN frente a la temperatura.

Tabla 4.47. Valores de la conductividad eléctrica del BAN en función de la temperatura.

BAN			
T(K)	κ (mS/cm)	T(K)	κ (mS/cm)
Bajada		Subida	
353,1	32,9	278,1	3,86
348,1	30,3	283,1	4,85
343,1	27,6	288,1	6,00
338,1	25,1	293,1	7,30
333,1	22,7	298,1	8,75
328,1	18,09	303,1	10,30
323,1	18,14	308,1	12,05
318,1	15,8	313,1	13,93
313,1	14,04	318,1	15,93
308,1	12,17	323,1	18,11
303,1	10,43	328,1	20,4
298,1	8,84	333,1	22,8
293,1	7,50	338,1	25,2
288,1	6,10	343,1	27,7
283,1	4,90	348,1	30,2
278,1	3,89	353,1	32,9
273,1	3,00	358,1	36,1
268,1	2,17	361,0	37,7
263,1	1,591	365,6	40,3
258,1	0,434	370,6	42,6
255,8	0,377	375,4	45,1
Subida		380,3	47,8
255,8	0,377	385,2	50,4
258,1	0,427	390,3	52,8
263,1	0,651	395,2	55,6
268,1	1,05	400,5	58,2
273,1	2,22	407,5	60,2

**Figura 4.50:** Conductividad eléctrica del BAN frente a la temperatura.

4.1.2.11 OMA-NTf₂

Tabla 4.48. Valores de la conductividad eléctrica del OMA-NTf₂ en función de la temperatura.

Metil-trioctil amonio bis(trifluoro metano sulfonil) amida OMA-NTf ₂			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Subida		Subida	
253,1	0,0036	353,1	1,32
258,1	0,0055	358,1	1,52
263,1	0,0075	363,1	1,816
268,1	0,0125	368,1	2,02
273,1	0,01762	373,1	2,26
278,1	0,0245	378,1	2,65
283,1	0,0358	383,1	2,81
288,1	0,0569	388,1	3,52
293,1	0,072	393,1	3,73
298,1	0,0942	398,1	4,06
303,1	0,1285	403,1	4,30
308,1	0,1779	408,1	4,63
313,1	0,255	413,1	5,07
318,1	0,318	418,1	5,49
323,1	0,396	423,1	5,99
328,1	0,515	428,1	6,41
333,1	0,635	433,1	6,86
338,1	0,777	438,1	7,32
343,1	0,938	443,1	7,69
348,1	1,122		

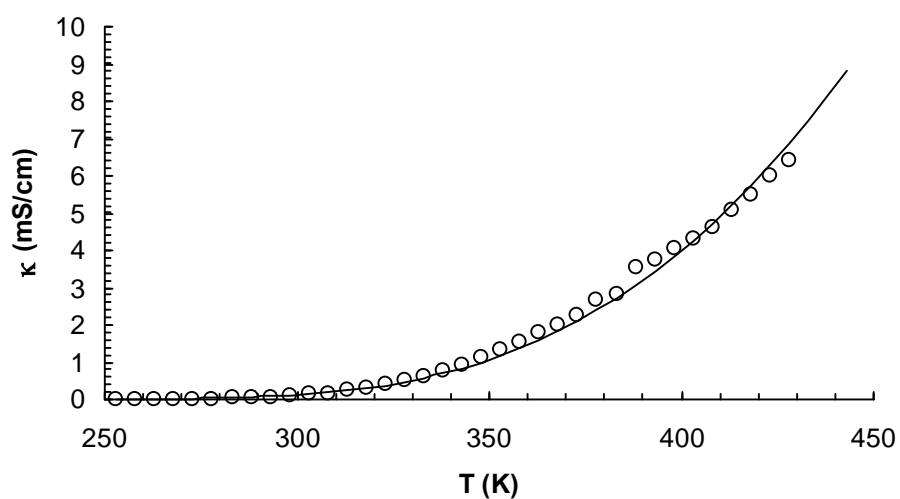


Figura 4.51: Conductividad eléctrica del OMA-NTf₂ frente a la temperatura.

4.2. Conductividad térmica en función de la temperatura.

En este apartado mostraremos los resultados obtenidos para la conductividad térmica en función de la temperatura y, tal y como describimos en el capítulo 2, podemos calcular y representar C_p y At . Para poder calcular estos dos parámetros es necesario introducir en el equipo de medida los valores de la densidad del líquido iónico a cada punto de temperatura. En el presente trabajo experimental no hemos medido la densidad de todos y cada uno de los líquidos iónicos expuestos por lo que en un número importante de casos, los valores de densidad que se muestran en las tablas proceden de la revisión bibliográfica realizada y pertenecen a otros autores. Dado que gran parte de las medidas no son realizadas en este laboratorio no vamos a calcular esos parámetros y tan solo vamos a estudiar la conductividad térmica. Además debe tenerse en cuenta que la medida de la conductividad térmica en líquidos iónicos entraña una gran dificultad técnica y consume gran cantidad de volumen de líquido.

Debido a la ingente cantidad de datos recopilada para estas representaciones tan solo presentaremos en las tablas los valores más significativos.

4.2.1 EMIM- C_nS

Tabla 4.49. Valores de la conductividad térmica del EMIM-MS en función de la temperatura.

EMIM-MS				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
130,1606	0,961	150,319	7,122	2196,223
120,0721	0,965	166,165	7,4	2328,262
110,087	0,968	174,759	7,622	2368,699
100,0096	0,971	179,898	7,82	2368,135
90,0678	0,975	182,808	7,999	2344,524
80,0068	0,978	184,909	8,173	2312,763
70,0134	0,982	186,178	8,339	2274,255
60,0414	0,985	187,226	8,503	2235,092
50,0194	0,989	188,199	8,668	2196,35
40,0059	0,992	189,391	8,835	2160,968
30,0011	0,995	190,941	9,006	2129,957
19,63	1	193,54	9,194	2107,29
9,58	1	195,15	9,367	2078,33
-0,35	1,01	197,03	9,542	2052,88
-9,9	1,01	199,45	9,718	2034
-15,62	1,01	201,2	9,826	2025,19

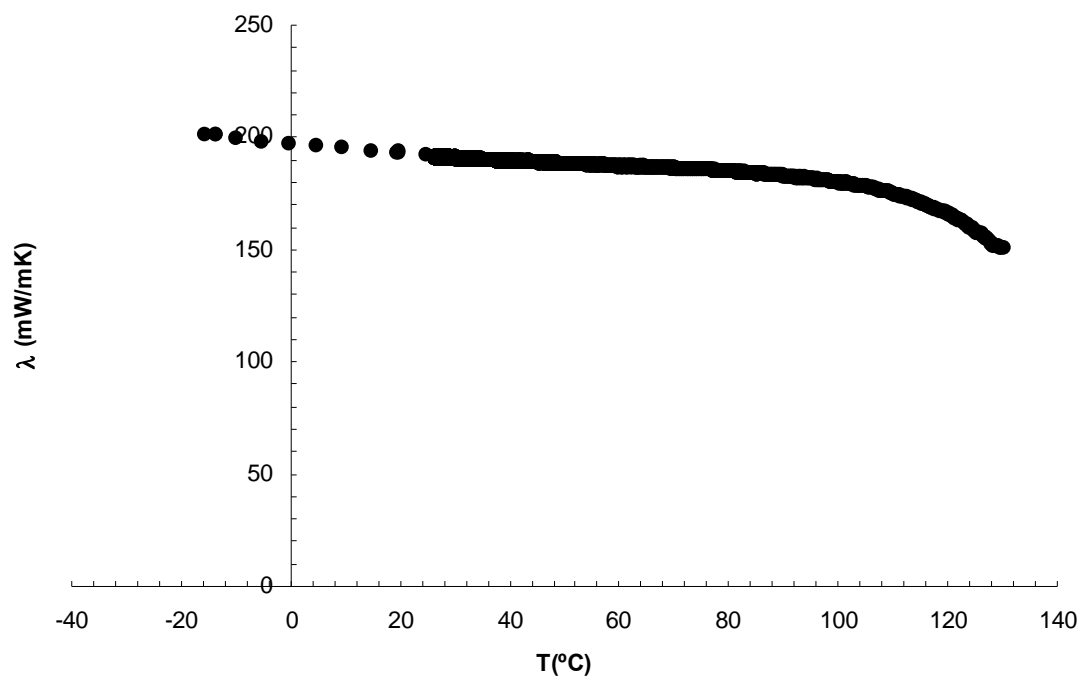
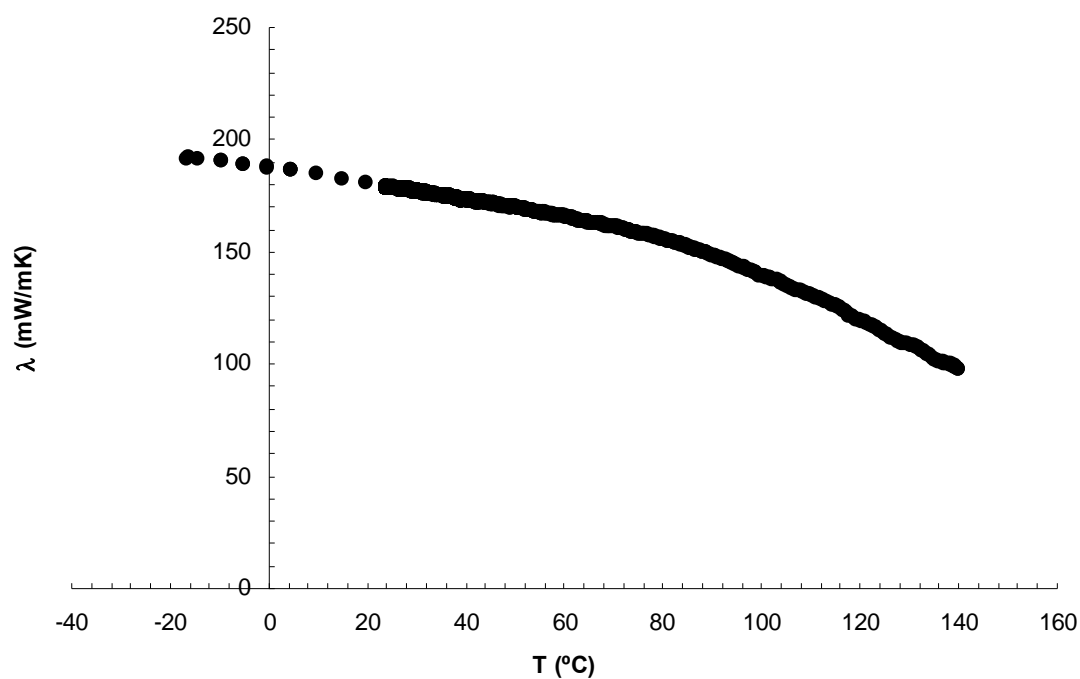


Figura 4.52: Conductividad térmica del EMIM-MS frente a la temperatura.

Tabla 4.50: Valores de la conductividad térmica del EMIM-ES en función de la temperatura.

EMIM-ES				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
140,0091	0,958	97,321	6,582	1544,025
130,3174	0,961	108,382	6,8	1658,593
120,1754	0,964	119,187	7,027	1758,654
110,3424	0,968	130,584	7,258	1858,829
100,1257	0,971	139,334	7,479	1918,025
90,1819	0,975	148,281	7,7	1975,543
80,1477	0,978	155,4	7,911	2008,178
70,0497	0,982	160,908	8,111	2020,909
60,1221	0,985	165,762	8,305	2026,298
50,0448	0,989	169,893	8,496	2022,992
40,015	0,992	173,415	8,682	2013,657
30,0323	0,995	177,098	8,87	2005,856
19,81	1	180,61	9,062	1995,73
9,6	1	184,72	9,26	1989,99
-0,13	1,01	187,66	9,441	1976,32
-9,64	1,01	190,48	9,619	1962,65
-16,66	1,01	191,36	9,737	1943,11

**Figura 4.53:** Conductividad térmica del EMIM-ES frente a la temperatura.

4.2.2 $C_nMIM-BF_4$

Tabla 4.51. Valores de la conductividad térmica del EMIM- BF_4 en función de la temperatura.

EMIM- BF_4				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
150,4974	1192,223	95,615	6,422	1,249
140,0321	1199,785	108,089	6,659	1,353
130,1422	1206,931	116,818	6,866	1,41
120,1663	1214,139	124,42	7,067	1,45
110,0562	1221,444	132,134	7,275	1,487
100,0259	1228,691	139,533	7,482	1,518
90,007	1235,93	144,98	7,675	1,528
80,0421	1243,131	148,868	7,856	1,524
70,0046	1250,383	154,466	8,055	1,534
60,0303	1257,59	157,967	8,235	1,525
50,0067	1264,833	161,835	8,422	1,519
40,028	1272,043	165,409	8,606	1,511
30,0063	1279,284	169,068	8,793	1,503
19,49	1286,89	172,12	8,983	1,49
14,51	1290,48	174,25	9,08	1,49

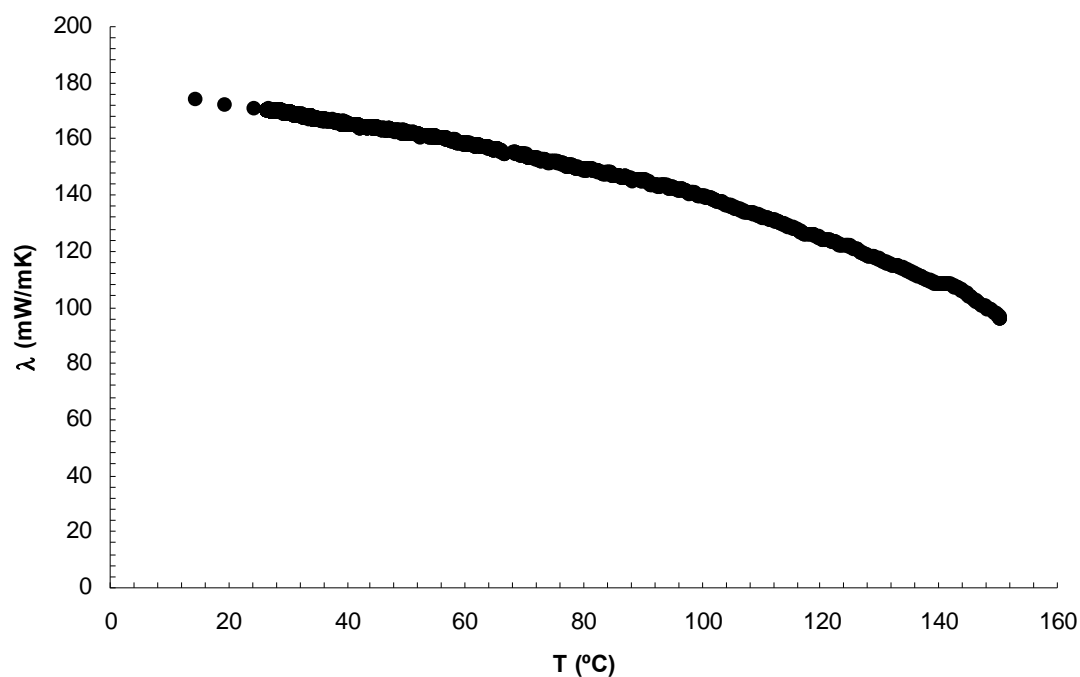


Figura 4.54: Conductividad térmica del EMIM- BF_4 frente a la temperatura.

Tabla 4.52. Valores de la conductividad térmica del BMIM-BF₄ en función de la temperatura.

BMIM-BF ₄				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
120,0511	1140,027	169,059	7,423	1,998
110,0098	1146,875	169,305	7,578	1,948
100,4965	1153,363	170,053	7,729	1,908
90,0845	1160,464	170,496	7,891	1,862
80,2723	1167,156	170,851	8,044	1,82
70,0893	1174,101	171,662	8,206	1,782
60,0464	1180,95	172,256	8,365	1,744
50,1886	1187,673	173,136	8,524	1,71
40,0054	1194,618	174,255	8,69	1,679
30,0858	1201,383	175,622	8,855	1,651
20,0006	1208,261	177,348	9,026	1,626

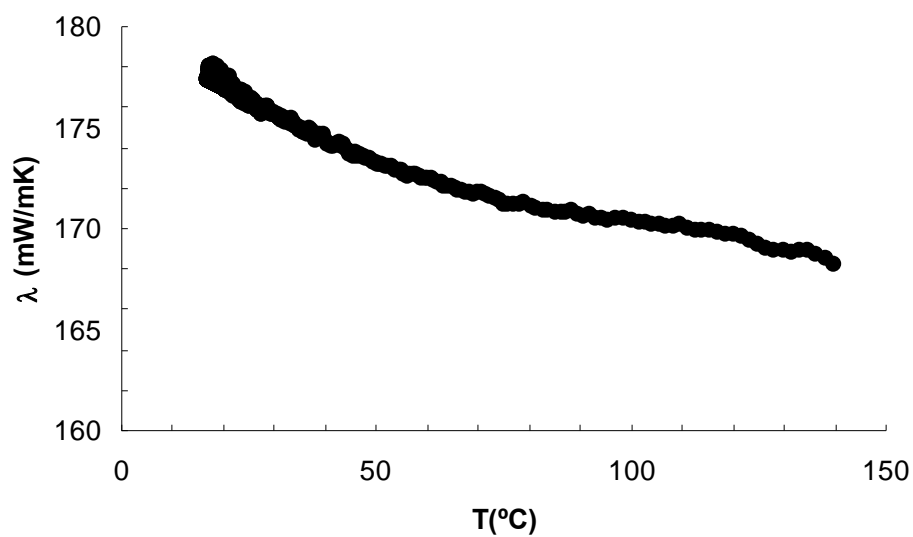
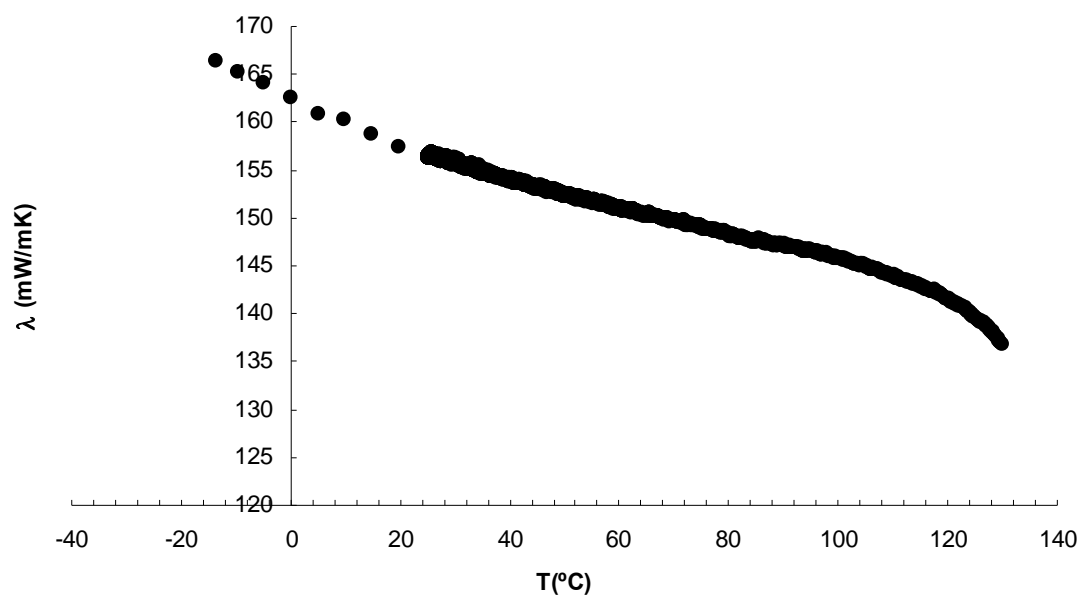
**Figura 4.55:** Conductividad térmica del BMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.53. Valores de la conductividad térmica del MOIM-BF₄ en función de la temperatura.

MOIM-BF ₄				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
130,0145	1029,3	136,8	7,019	1,893
120,1575	1036,384	141,516	7,201	1,896
110,0577	1043,643	143,949	7,37	1,872
100,1124	1050,791	145,762	7,532	1,842
90,0417	1058,028	147,145	7,693	1,808
80,0629	1065,2	148,253	7,85	1,773
70,0427	1072,401	149,787	8,013	1,743
60,0351	1079,593	151,025	8,173	1,712
50,0078	1086,8	152,396	8,335	1,682
40,0088	1093,986	153,823	8,497	1,655
30,0005	1101,179	155,998	8,668	1,634
19,67	1108,6	157,38	8,836	1,61
9,8	1115,7	160,23	9,012	1,59
0,17	1122,62	162,51	9,18	1,58
-9,54	1129,59	165,23	9,355	1,56
-13,65	1132,55	166,31	9,428	1,56

**Figura 4.56.** Conductividad térmica del MOIM-BF₄ frente a la temperatura.

4.2.3. Conductividad térmica EMPY-ES.

Tabla 4.54. Valores de la conductividad térmica del EMPY-ES en función de la temperatura.

EMPY-ES				
Temperature	Density	Lambda	T-Leit	Cp
140,0034	0,958	119,824	6,746	1854,723
130,0033	0,961	126,711	6,942	1899,075
120,2872	0,964	133,125	7,133	1935,077
110,1918	0,968	140,113	7,337	1973,069
100,145	0,971	146,505	7,537	2001,041
90,2325	0,975	152,292	7,733	2020,313
80,0014	0,978	157,665	7,933	2031,73
70,1583	0,982	162,166	8,12	2034,388
60,0372	0,985	166,552	8,313	2033,809
50,0347	0,989	169,681	8,494	2020,891
40,0052	0,992	172,263	8,671	2002,769
30,0206	0,995	174,39	8,844	1981,01
19,57	1	174,65	9,006	1941,23
14,56	1	176,07	9,097	1934,12
9,62	1	177,46	9,187	1927,1
-0,27	1,01	179,94	9,364	1910,61
-9,73	1,01	181,96	9,531	1892,16
-15,83	1,01	183,93	9,646	1885,94

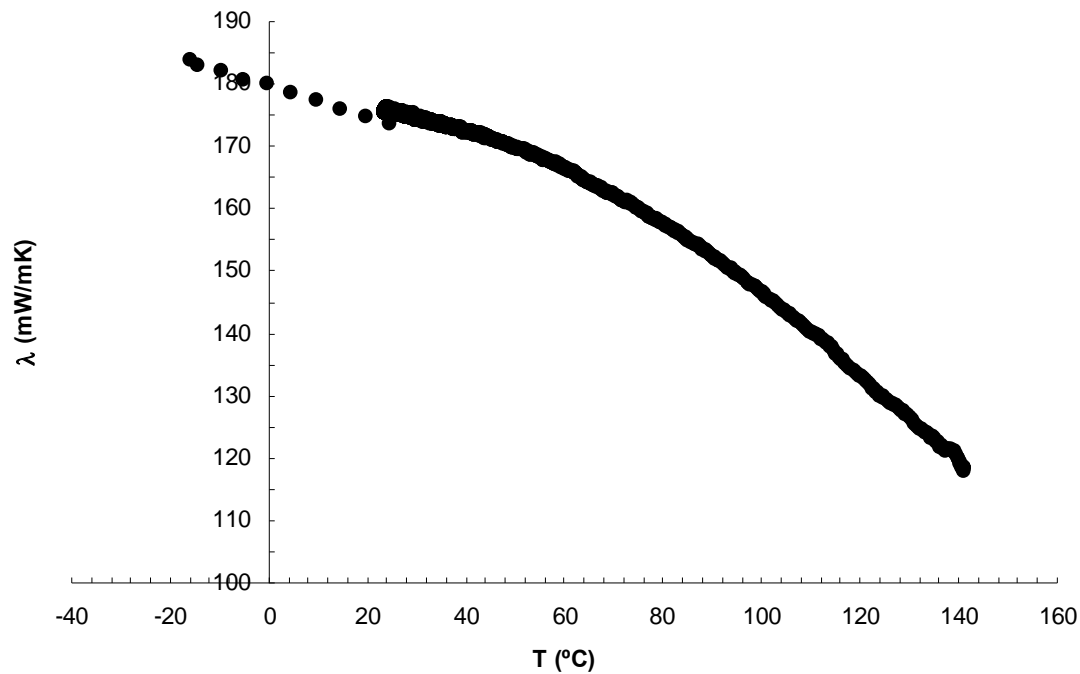


Figura 4.57: Conductividad térmica del EMPY-ES frente a la temperatura

4.3. Viscosidad y densidad en función de la temperatura.

En este apartado se muestran los resultados experimentales obtenidos para la medida de la densidad y la viscosidad de los líquidos iónicos estudiados. Tanto la medida de la densidad como la de viscosidad se realizan partiendo desde la temperatura más baja hasta la más alta (temperatura ascendente). Dividimos los resultados por familias de líquidos para hacerlos mas comprensibles y facilitar su comparación posterior. Esta división se realiza de la siguiente manera:

1. EMIM- C_nS : Se mantiene invariable el catión (1-etil-3-metilimidazolio) y se modifica la longitud de la cadena alquílica del alquil sulfato.
2. $C_nMIM-BF_4$: Se mantiene invariable el anión (BF_4^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (1-R-3-metilimidazolio).
3. Nitratos de amonio: Se mantiene invariable el anión (NO_3^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión (R-amonio).

4.3.1. EMIM- C_nS

Tabla 4.55. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM-MS en función de la temperatura.

EMIM-MS				
η	ν	ρ	D	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	1/s	°C
254,52	195,34	1,3030	45,92	0,00
184,39	141,90	1,2994	61,28	5,00
137,89	106,40	1,2959	79,05	10,00
105,70	81,787	1,2924	99,23	15,00
82,798	64,239	1,2889	121,6	20,00
66,168	51,475	1,2854	145,7	25,00
53,877	42,025	1,2820	171,0	30,00
44,650	34,921	1,2786	197,0	35,00
37,625	29,506	1,2752	222,9	40,00
32,194	25,314	1,2718	248,2	45,00
27,824	21,936	1,2684	273,5	50,00
24,198	19,128	1,2651	299,1	55,00
21,143	16,757	1,2617	325,0	60,00
18,528	14,723	1,2584	351,6	65,00
16,310	12,995	1,2551	378,1	70,00
14,441	11,535	1,2518	404,1	75,00
12,857	10,297	1,2486	429,3	80,00
11,509	9,2417	1,2453	453,7	85,00

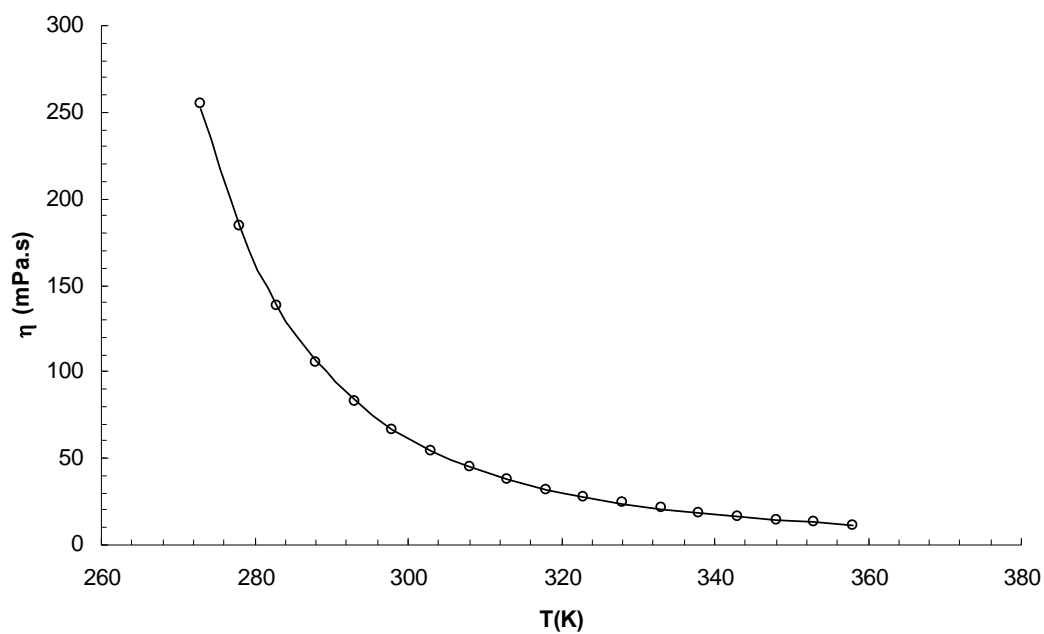


Figura 4.58: Viscosidad del EMIM-MS frente a la temperatura y su ajuste VTF

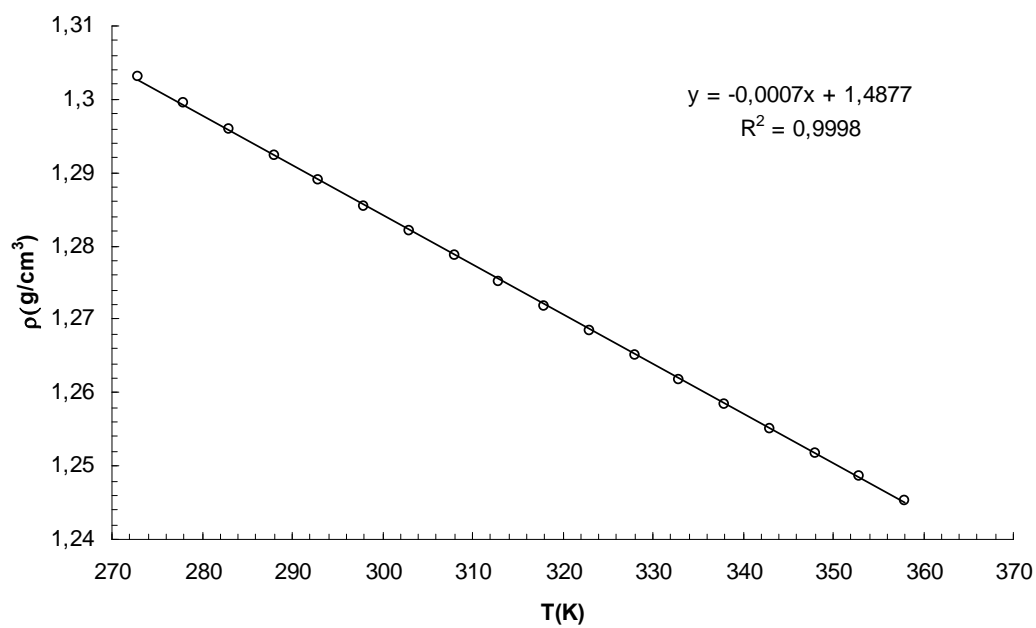
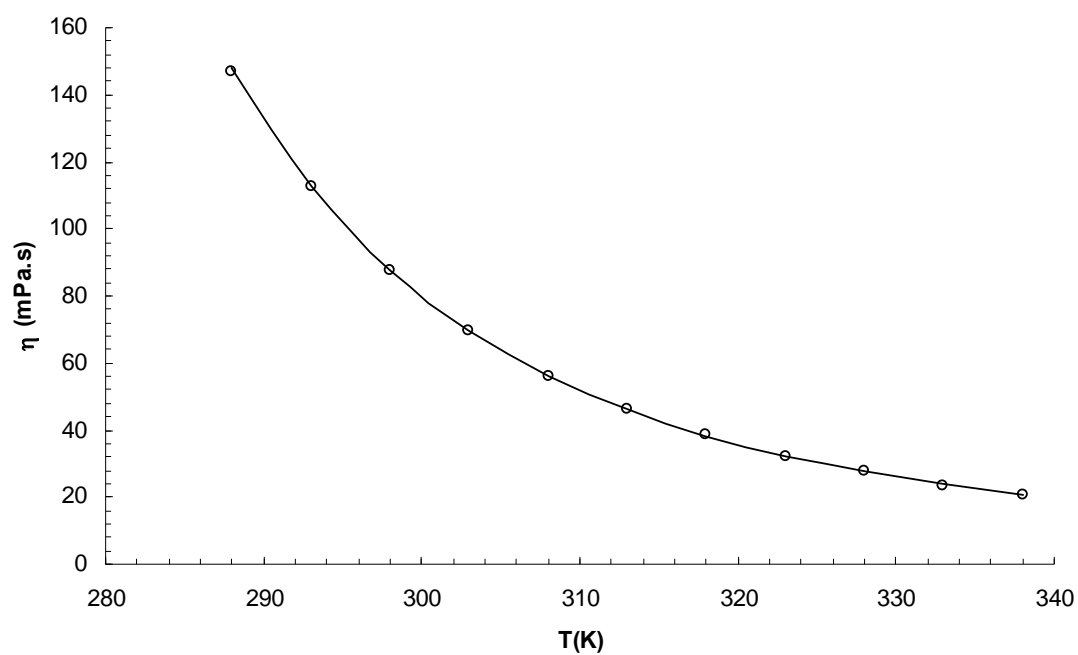


Figura 4.59: Densidad del EMIM-MS frente a la temperatura

Tabla 4.56. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM-ES en función de la temperatura.

EMIM-ES				
eta	ny	rho	D	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	l/s	°C
147,16	118,33	1,2436	72,84	15,00
112,42	90,651	1,2402	91,85	20,00
87,654	70,873	1,2368	113,2	25,00
69,575	56,410	1,2334	136,7	30,00
56,269	45,747	1,2300	161,6	35,00
46,120	37,600	1,2266	188,2	40,00
38,374	31,371	1,2233	215,4	45,00
32,250	26,437	1,2199	243,6	50,00
27,539	22,638	1,2165	271,1	55,00
23,672	19,512	1,2132	299,1	60,00
20,556	16,991	1,2098	326,6	65,00

**Figura 4.60:** Viscosidad del EMIM-ES frente a la temperatura y su ajuste VTF

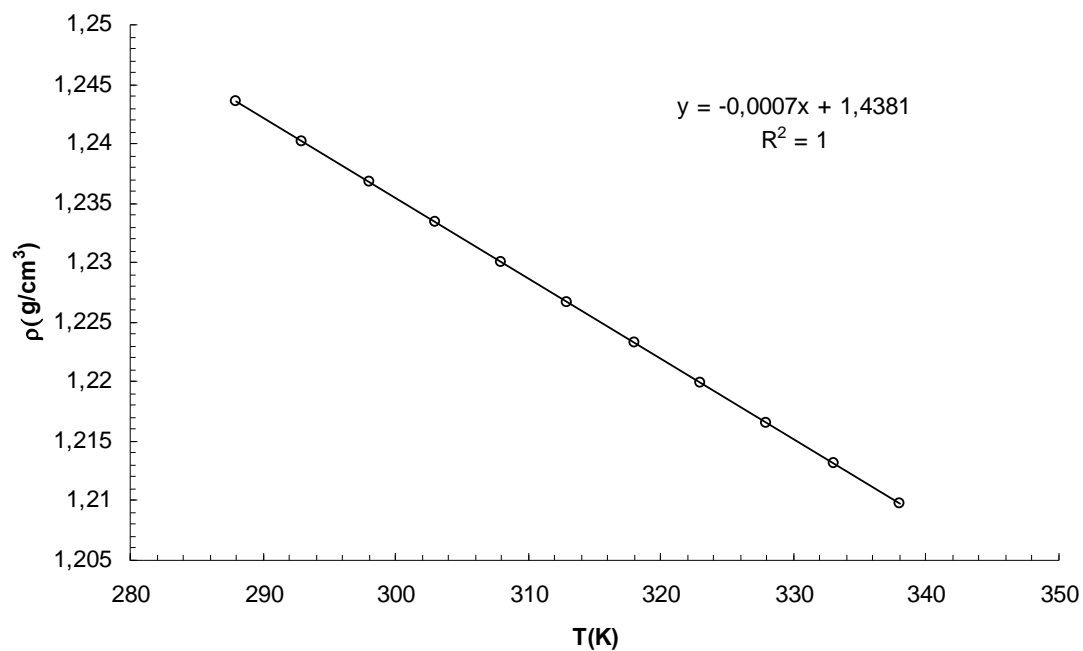


Figura 4.61. Densidad del EMIM-ES frente a la temperatura

Tabla 4.57. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM-BS en función de la temperatura.

EMIM-BS				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm²/s	g/cm³	K	°C
463,92	391,13	1,1861	283,00	10,00
327,99	277,35	1,1826	288,00	15,00
238,52	202,30	1,1791	293,00	20,00
177,75	151,19	1,1757	298,00	25,00
135,32	115,43	1,1723	303,00	30,00
105,15	89,946	1,1690	308,00	35,00
83,142	71,324	1,1657	313,00	40,00
66,818	57,482	1,1624	318,00	45,00
54,472	46,994	1,1591	323,00	50,00
44,999	38,932	1,1558	328,00	55,00
37,631	32,649	1,1526	333,00	60,00
31,820	27,686	1,1493	338,00	65,00
27,178	23,715	1,1461	343,00	70,00
23,426	20,499	1,1428	348,00	75,00
20,360	17,866	1,1396	353,00	80,00
17,829	15,689	1,1364	358,00	85,00
15,722	13,874	1,1332	363,00	90,00

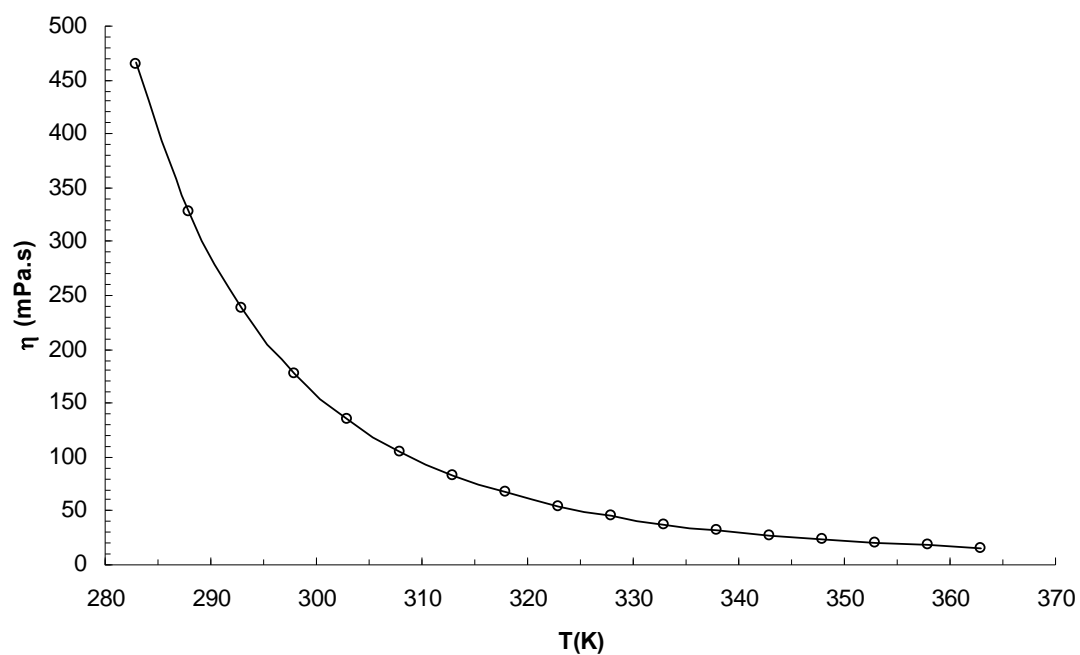


Figura 4.62: Viscosidad del EMIM-BS frente a la temperatura y su ajuste VTF.

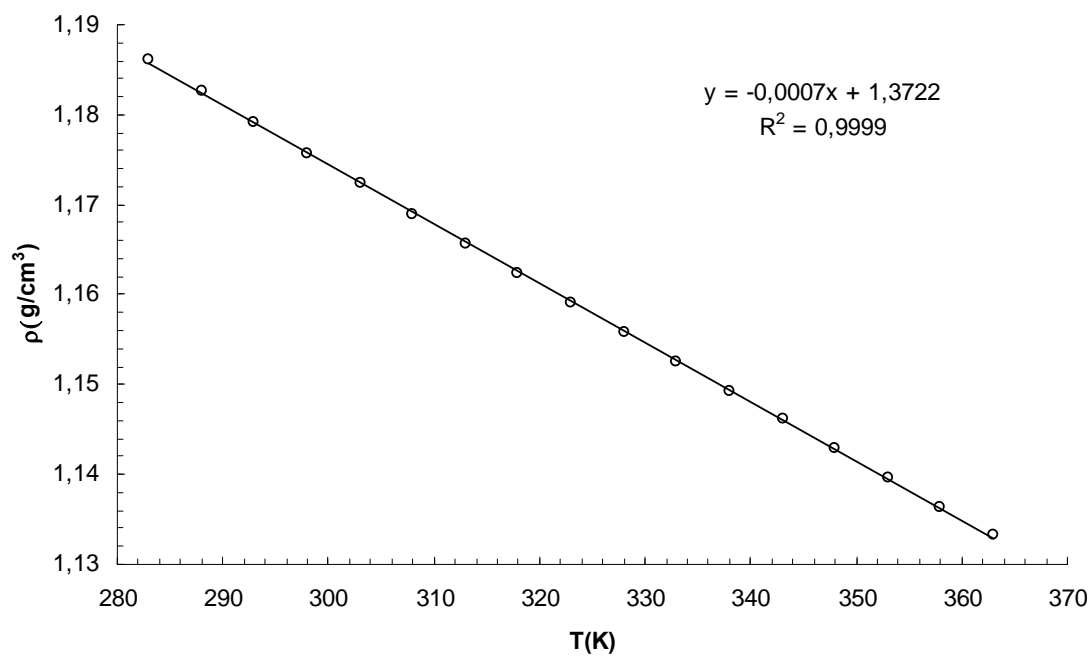
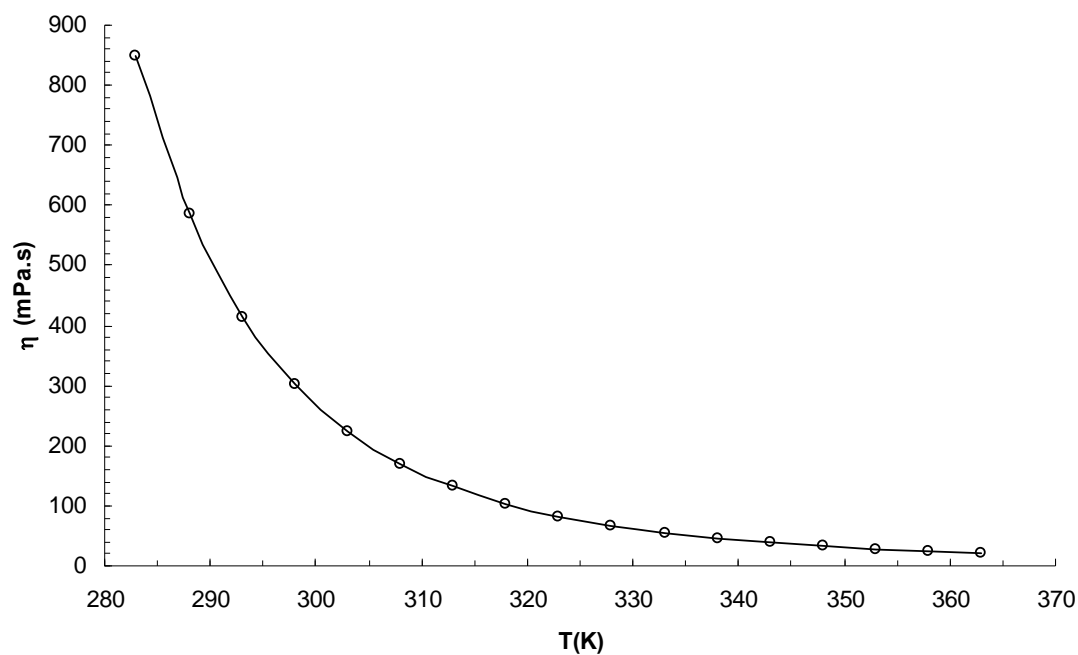


Figura 4.63. Densidad del EMIM-BS frente a la temperatura.

Tabla 4.58. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM-BS en función de la temperatura.

EMIM-HS				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	K	°C
848,86	744,81	1,1397	283,00	10,00
584,68	514,61	1,1362	288,00	15,00
414,50	365,96	1,1326	293,00	20,00
301,37	266,88	1,1292	298,00	25,00
224,23	199,16	1,1259	303,00	30,00
170,31	151,72	1,1226	308,00	35,00
131,81	117,76	1,1193	313,00	40,00
103,77	92,980	1,1161	318,00	45,00
82,976	74,562	1,1128	323,00	50,00
67,270	60,624	1,1096	328,00	55,00
55,231	49,918	1,1064	333,00	60,00
45,875	41,582	1,1032	338,00	65,00
38,504	35,003	1,1000	343,00	70,00
32,626	29,745	1,0969	348,00	75,00
27,895	25,505	1,0937	353,00	80,00
24,047	22,050	1,0906	358,00	85,00
20,891	19,210	1,0875	363,00	90,00

**Figura 4.64:** Viscosidad del EMIM-HS frente a la temperatura y su ajuste VTF.

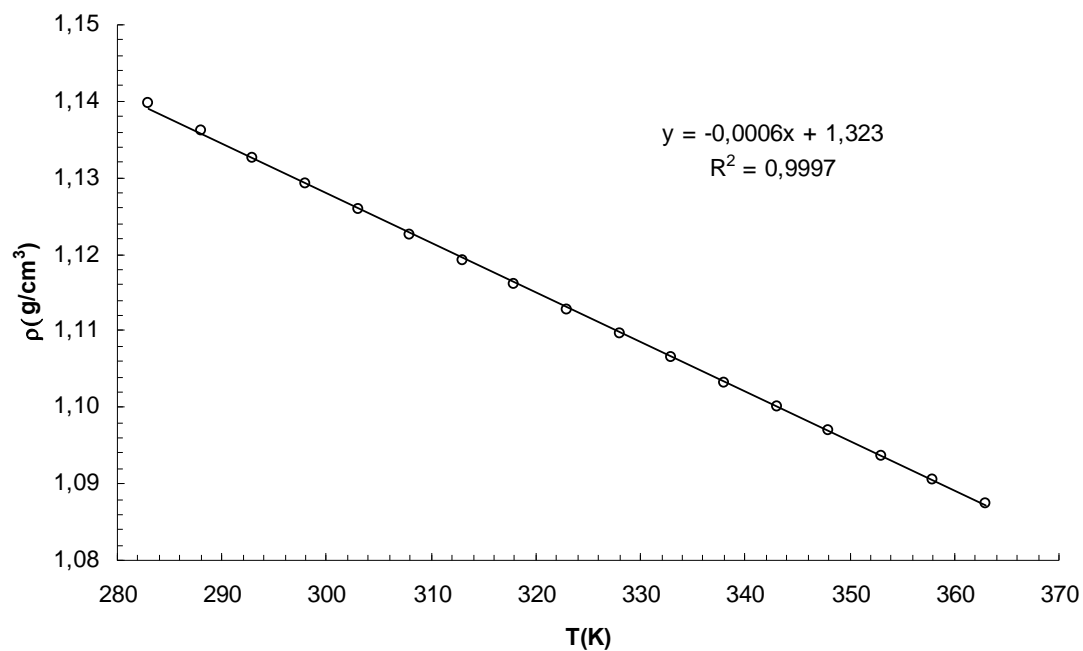


Figura 4.65: Densidad del EMIM-HS frente a la temperatura

Tabla 4.59. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM-BS en función de la temperatura.

EMIM-OS				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	K	°C
1226,5	1113,8	1,1011	288,00	15,00
838,65	764,02	1,0977	293,00	20,00
589,48	538,72	1,0942	298,00	25,00
424,91	389,54	1,0908	303,00	30,00
313,24	288,05	1,0874	308,00	35,00
235,73	217,44	1,0841	313,00	40,00
180,69	167,17	1,0809	318,00	45,00
140,92	130,77	1,0776	323,00	50,00
111,59	103,86	1,0744	328,00	55,00
89,665	83,704	1,0712	333,00	60,00
72,984	68,336	1,0680	338,00	65,00
60,126	56,466	1,0648	343,00	70,00
50,089	47,181	1,0616	348,00	75,00
42,154	39,826	1,0585	353,00	80,00
35,809	33,932	1,0553	358,00	85,00
30,681	29,159	1,0522	363,00	90,00

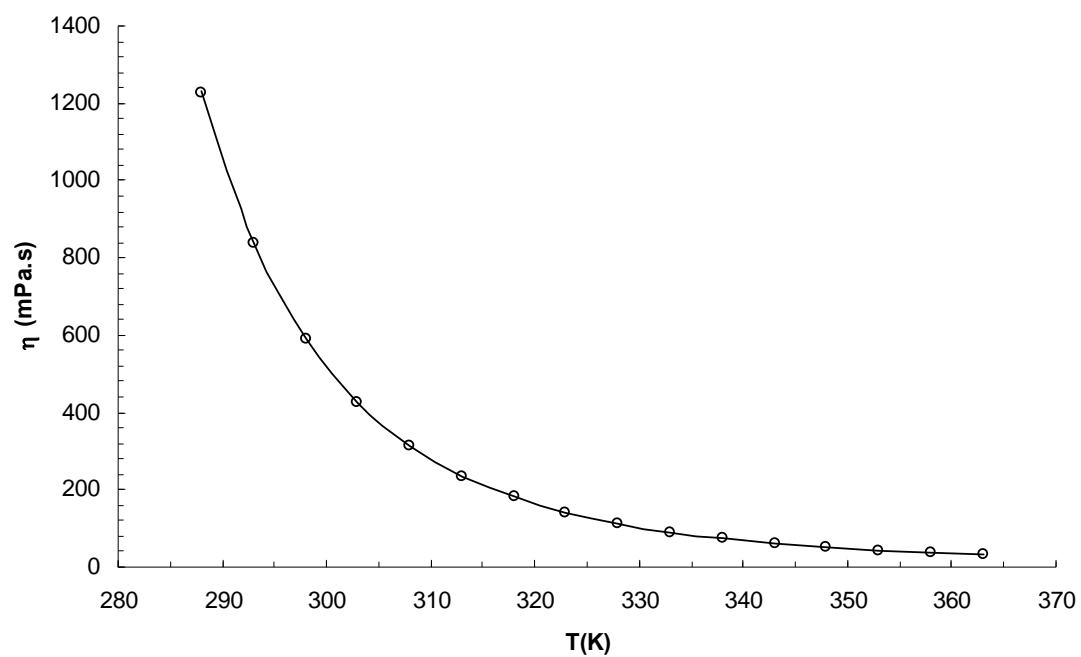


Figura 4.66: Viscosidad del EMIM-OS frente a la temperatura y su ajuste VTF.

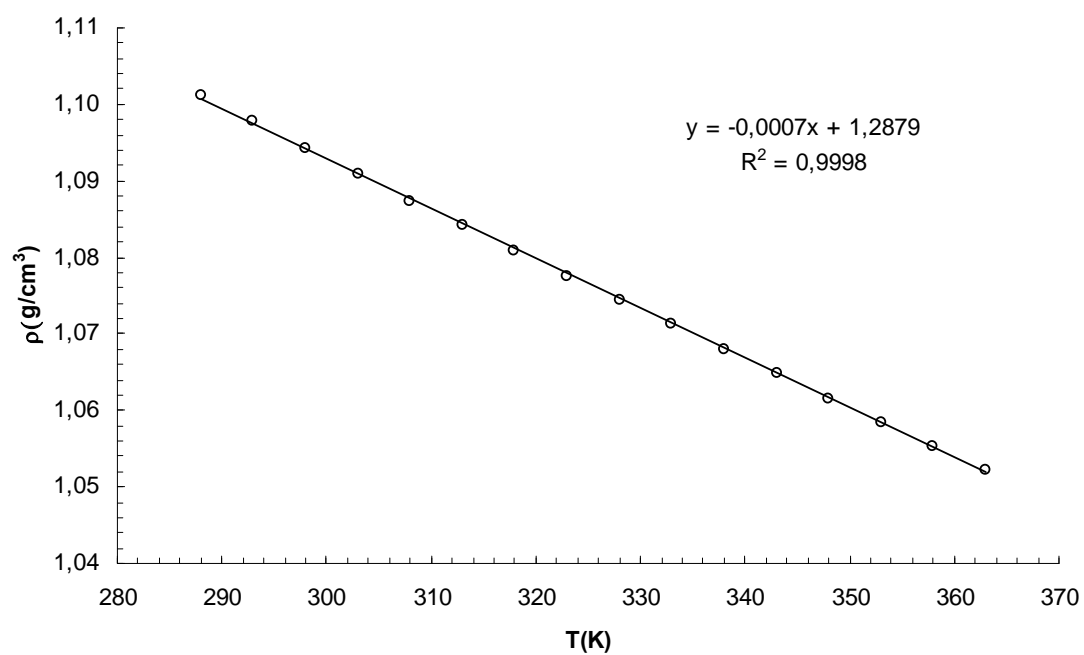


Figura 4.67: Densidad del EMIM-OS frente a la temperatura

4.3.2. $C_nMIM-BF_4$.

Tabla 4.60. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EMIM- BF_4 en función de la temperatura.

EMIM- BF_4				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
68,710	53,120	1,2935	10,00	283,00
54,737	42,447	1,2896	15,00	288,00
44,333	34,483	1,2856	20,00	293,00
36,481	28,462	1,2818	25,00	298,00
30,441	23,821	1,2779	30,00	303,00
25,719	20,186	1,2741	35,00	308,00
21,973	17,298	1,2703	40,00	313,00
18,964	14,973	1,2665	45,00	318,00
16,510	13,074	1,2628	50,00	323,00
14,486	11,506	1,2590	55,00	328,00
12,805	10,201	1,2553	60,00	333,00
11,393	9,1024	1,2516	65,00	338,00
10,198	8,1722	1,2479	70,00	343,00
9,1795	7,3774	1,2443	75,00	348,00
8,3038	6,6932	1,2406	80,00	353,00
7,5382	6,0939	1,2370	85,00	358,00
6,8790	5,5772	1,2334	90,00	363,00

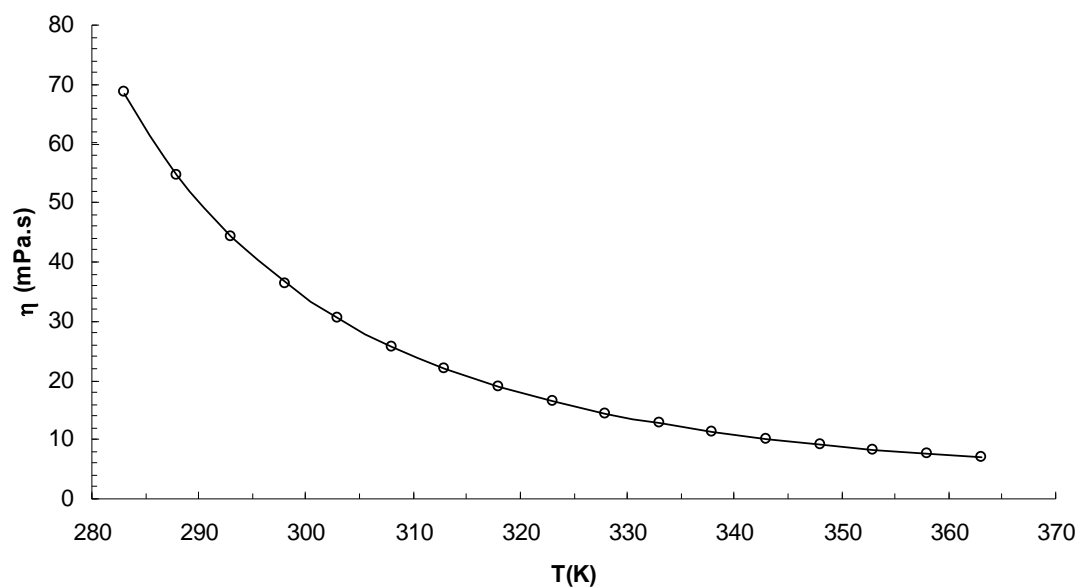


Fig. 4.68. Representación gráfica de la viscosidad del EMIM- BF_4 frente a la temperatura y su ajuste VTF.

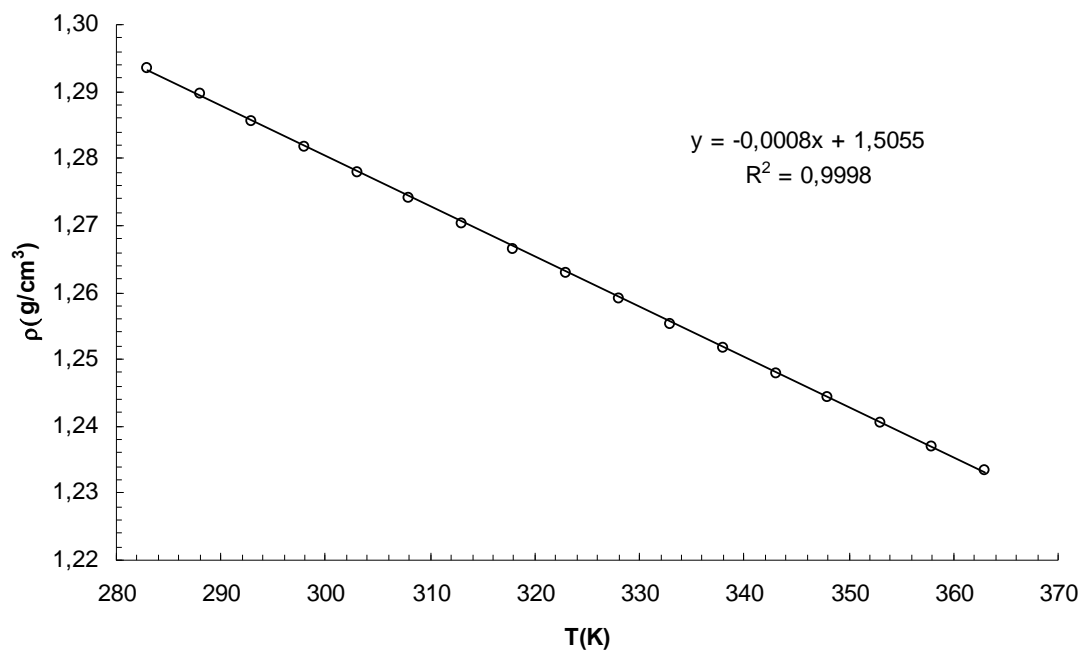


Fig. 4.69. Representación gráfica de la densidad del EMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.61. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del BMIM-BF₄ en función de la temperatura.

BMIM-BF ₄				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
225,50	186,02	1,2123	10,00	283,00
165,08	136,59	1,2086	15,00	288,00
123,62	102,59	1,2049	20,00	293,00
94,491	78,656	1,2013	25,00	298,00
73,629	61,472	1,1978	30,00	303,00
58,368	48,876	1,1942	35,00	308,00
47,012	39,485	1,1906	40,00	313,00
38,425	32,368	1,1871	45,00	318,00
31,838	26,900	1,1836	50,00	323,00
26,685	22,613	1,1801	55,00	328,00
22,622	19,227	1,1766	60,00	333,00
19,386	16,526	1,1731	65,00	338,00
16,756	14,327	1,1696	70,00	343,00
14,606	12,526	1,1661	75,00	348,00
12,826	11,031	1,1627	80,00	353,00
11,340	9,7819	1,1592	85,00	358,00
10,090	8,7294	1,1558	90,00	363,00

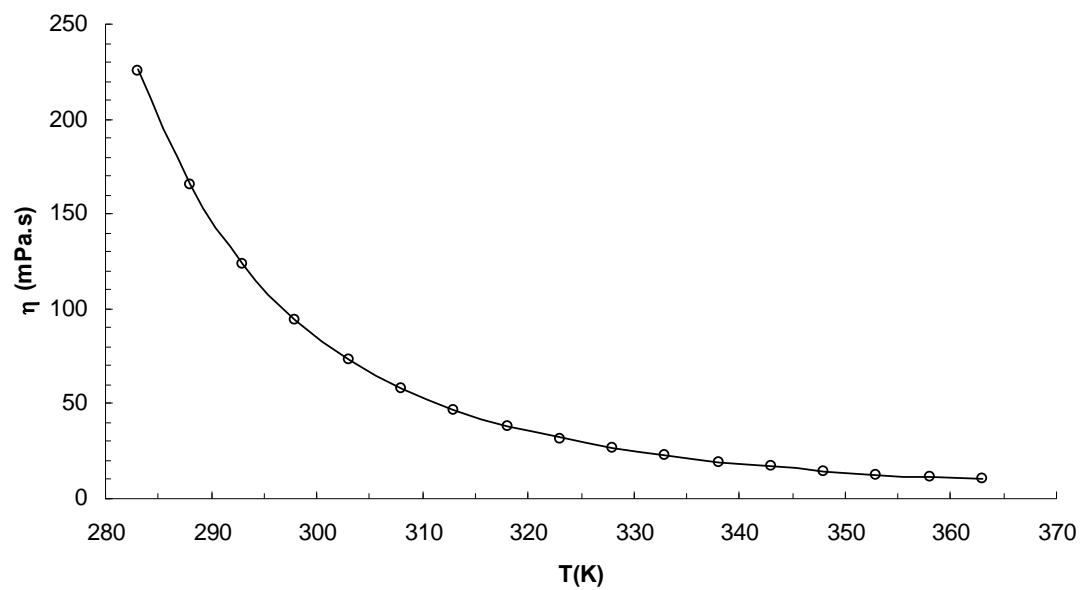


Fig. 4.70. Representación gráfica de la viscosidad del BMIM-BF₄ frente a la temperatura y su ajuste VTF.

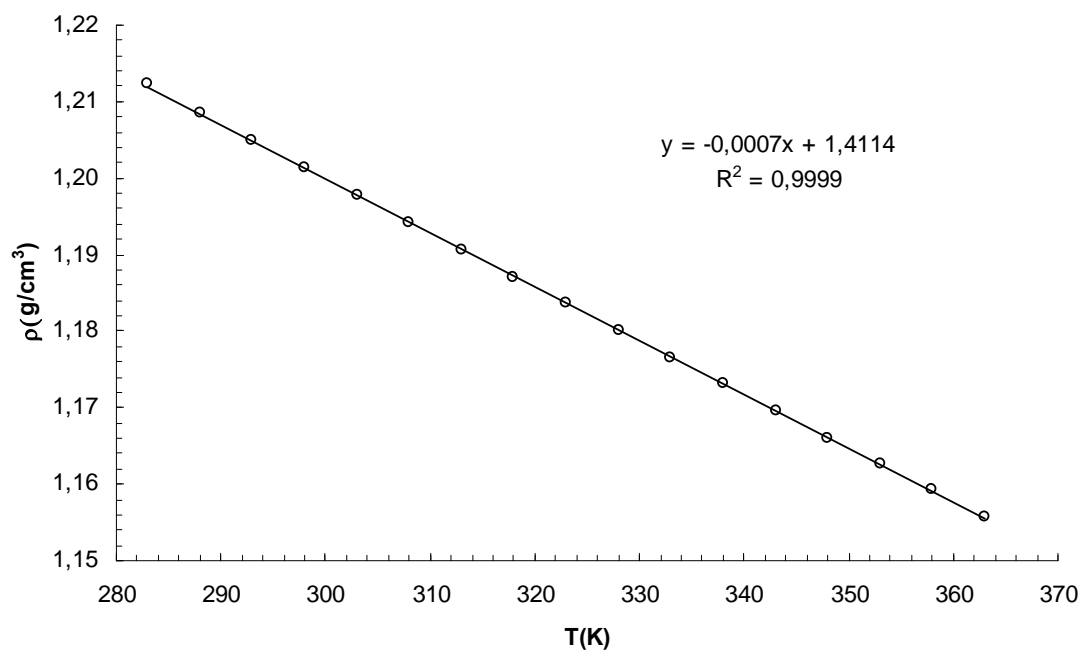
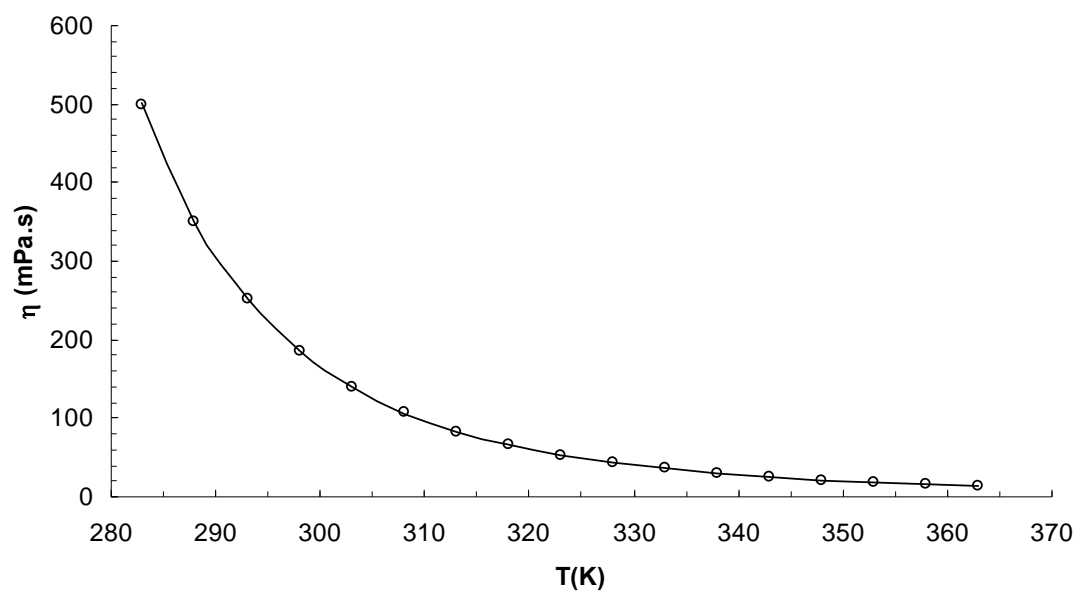


Fig. 4.71. Representación gráfica de la densidad del BMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.62. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del HMIM-BF₄ en función de la temperatura.

HMIM-BF ₄				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
498,73	431,51	1,1558	10,00	283,00
349,82	303,63	1,1521	15,00	288,00
251,56	219,02	1,1486	20,00	293,00
185,33	161,85	1,1450	25,00	298,00
139,35	122,07	1,1416	30,00	303,00
106,76	93,802	1,1381	35,00	308,00
83,408	73,507	1,1347	40,00	313,00
66,040	58,375	1,1313	45,00	318,00
53,125	47,101	1,1279	50,00	323,00
43,318	38,522	1,1245	55,00	328,00
35,723	31,863	1,1211	60,00	333,00
29,888	26,739	1,1178	65,00	338,00
25,278	22,683	1,1144	70,00	343,00
21,588	19,430	1,1110	75,00	348,00
18,601	16,793	1,1077	80,00	353,00
16,160	14,632	1,1044	85,00	358,00
14,145	12,846	1,1011	90,00	363,00

**Fig. 4.72.** Representación gráfica de la viscosidad del HMIM-BF₄ frente a la temperatura y su ajuste VTF.

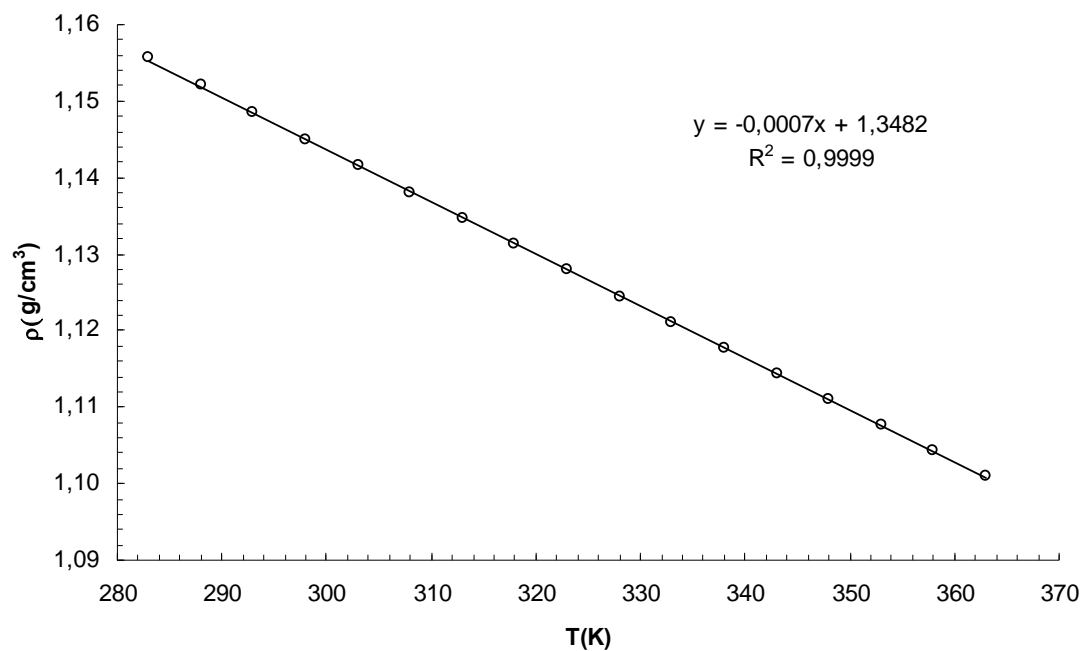


Fig. 4.73. Representación gráfica de la densidad del HMIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.63. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del MOIM-BF₄ en función de la temperatura.

MOIM-BF ₄				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
986,60	885,86	1,1137	10,00	283,00
675,89	608,84	1,1101	15,00	288,00
475,29	429,54	1,1065	20,00	293,00
341,90	309,98	1,1030	25,00	298,00
251,77	228,98	1,0995	30,00	303,00
189,16	172,57	1,0961	35,00	308,00
144,74	132,45	1,0928	40,00	313,00
112,64	103,39	1,0895	45,00	318,00
89,026	81,964	1,0862	50,00	323,00
71,376	65,914	1,0829	55,00	328,00
57,992	53,718	1,0796	60,00	333,00
47,703	44,323	1,0763	65,00	338,00
39,692	36,992	1,0730	70,00	343,00
33,375	31,200	1,0697	75,00	348,00
28,330	26,564	1,0664	80,00	353,00
24,261	22,819	1,0632	85,00	358,00
20,951	19,765	1,0600	90,00	363,00

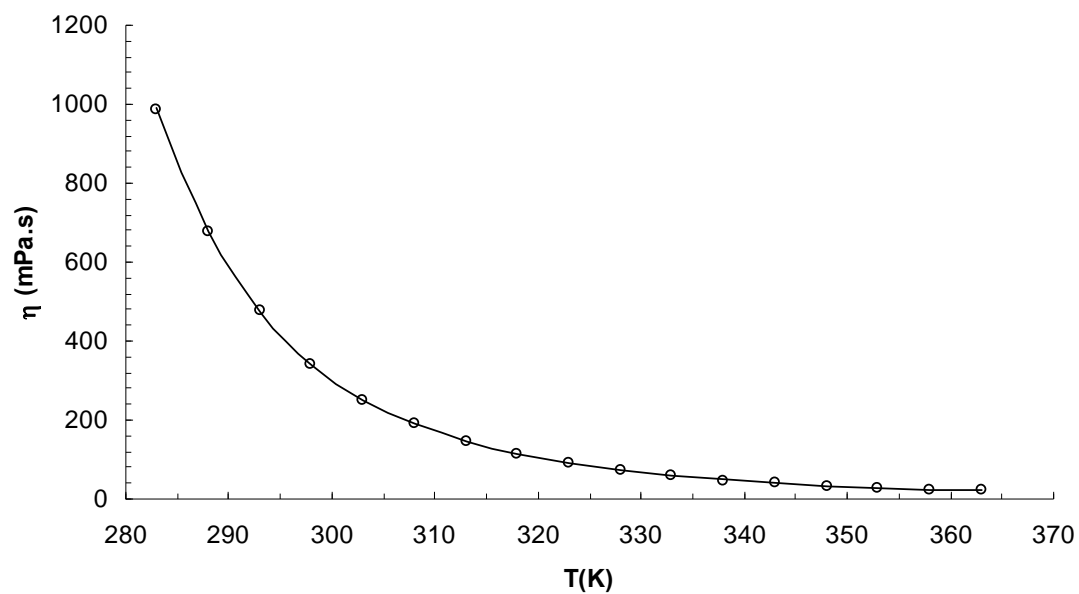


Fig. 4.74. Representación gráfica de la viscosidad del MOIM-BF₄ frente a la temperatura y su ajuste VTF.

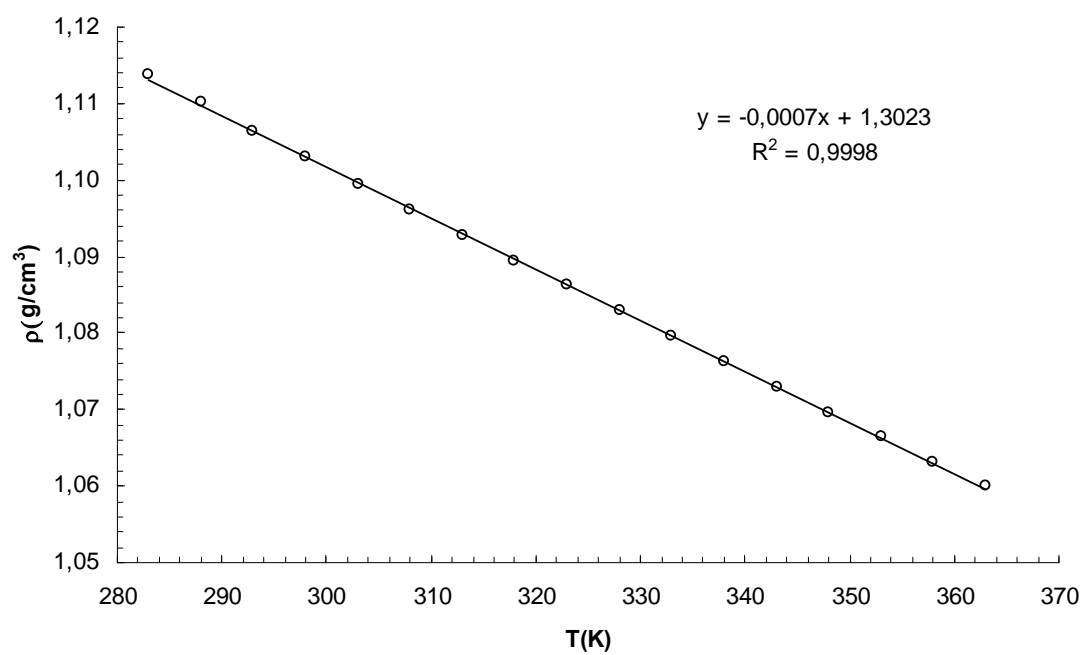
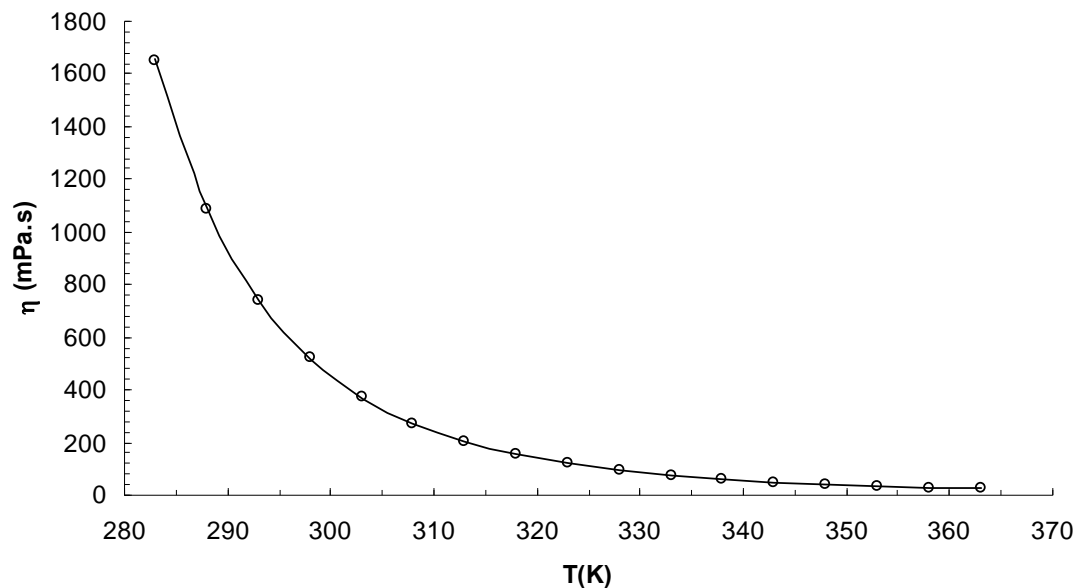


Fig. 4.75. Representación gráfica de la densidad del MOIM-BF₄ frente a la temperatura.

Tabla 4.64. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del DMIM-BF₄ en función de la temperatura.

DMIM-BF ₄				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
1648,2	1523,7	1,0817	10,00	283,00
1089,8	1010,7	1,0782	15,00	288,00
742,76	691,11	1,0747	20,00	293,00
519,69	485,15	1,0712	25,00	298,00
372,44	348,81	1,0677	30,00	303,00
272,66	256,18	1,0643	35,00	308,00
203,37	191,69	1,0610	40,00	313,00
154,53	146,11	1,0576	45,00	318,00
119,46	113,30	1,0543	50,00	323,00
93,777	89,225	1,0510	55,00	328,00
74,767	71,361	1,0477	60,00	333,00
60,441	57,869	1,0444	65,00	338,00
49,495	47,537	1,0412	70,00	343,00
41,012	39,514	1,0379	75,00	348,00
34,351	33,200	1,0347	80,00	353,00
29,054	28,169	1,0314	85,00	358,00
24,806	24,126	1,0282	90,00	363,00

**Fig. 4.76.** Representación gráfica de la viscosidad del DMIM-BF₄ frente a la temperatura y su ajuste VTF.

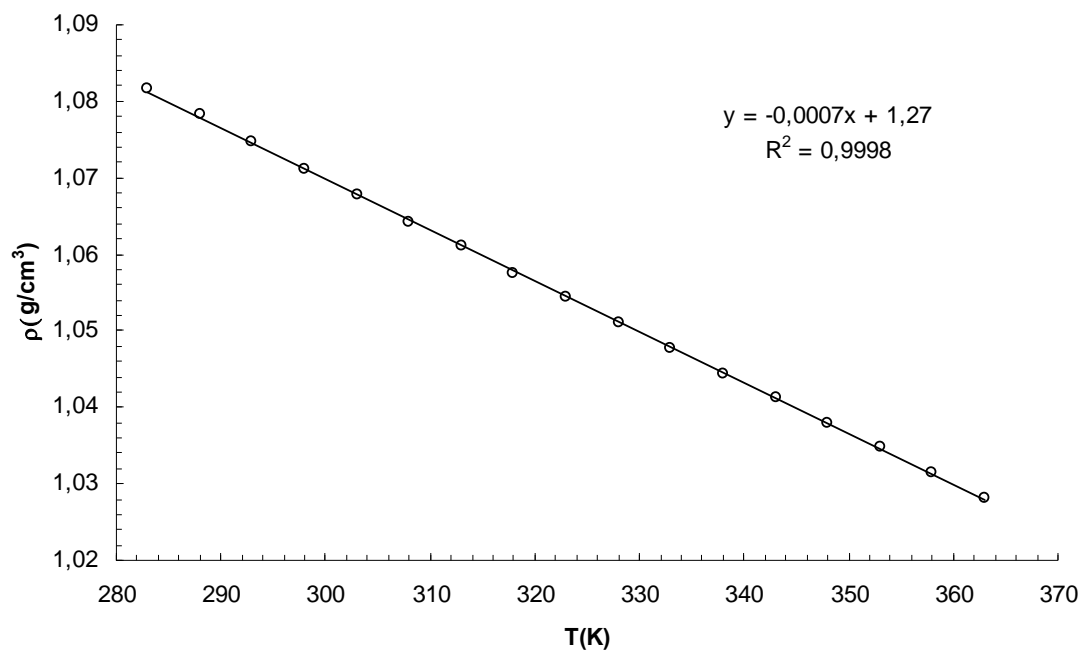


Fig. 4.77. Representación gráfica de la densidad del DMIM-BF₄ frente a la temperatura.

4.3.3. Nitratos de amonio.

Tabla 4.65. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EAN en función de la temperatura.

EAN				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
47,204	38,734	1,2187	10,00	283,00
38,879	31,989	1,2154	15,00	288,00
32,468	26,786	1,2121	20,00	293,00
27,452	22,708	1,2089	25,00	298,00
23,470	19,465	1,2057	30,00	303,00
20,267	16,853	1,2026	35,00	308,00
17,659	14,722	1,1995	40,00	313,00
15,513	12,966	1,1964	45,00	318,00
13,729	11,505	1,1933	50,00	323,00
12,234	10,278	1,1903	55,00	328,00
10,969	9,2387	1,1873	60,00	333,00
9,8913	8,3521	1,1843	65,00	338,00
8,9662	7,5901	1,1813	70,00	343,00
8,1673	6,9310	1,1784	75,00	348,00
7,4726	6,3573	1,1755	80,00	353,00
6,8655	5,8551	1,1726	85,00	358,00
6,3320	5,4133	1,1697	90,00	363,00

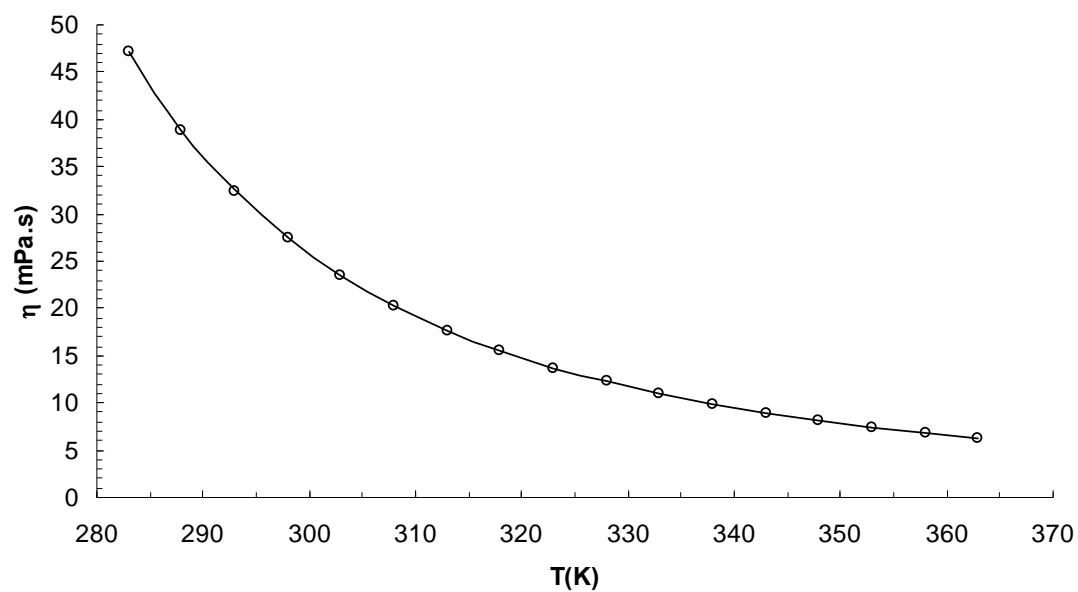


Fig. 4.78. Representación gráfica de la viscosidad del EAN frente a la temperatura y su ajuste VTF.

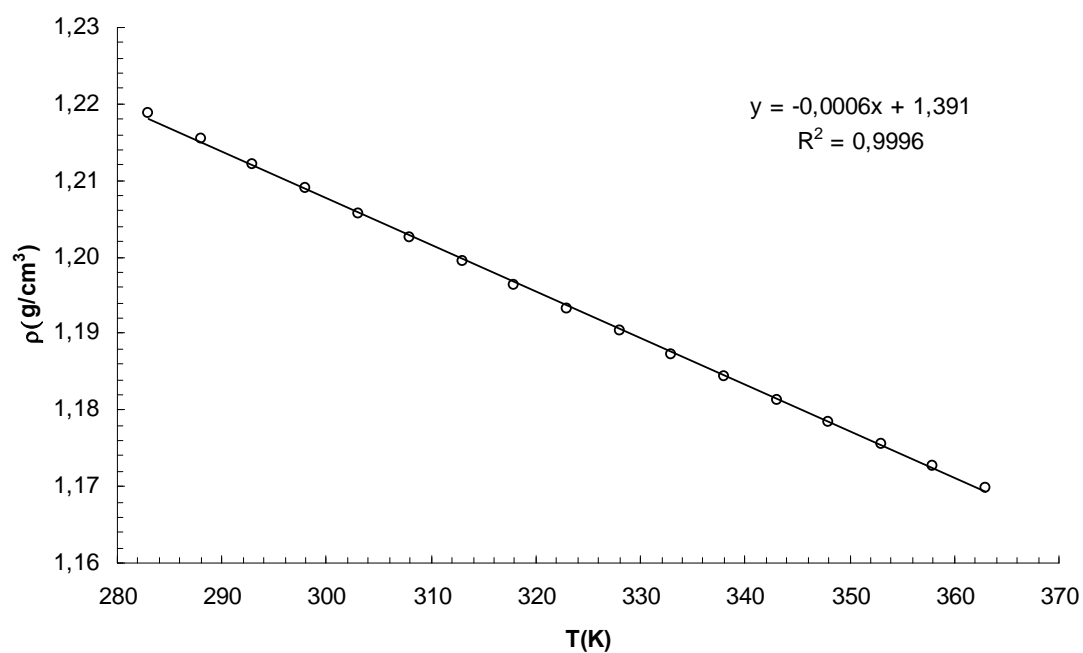
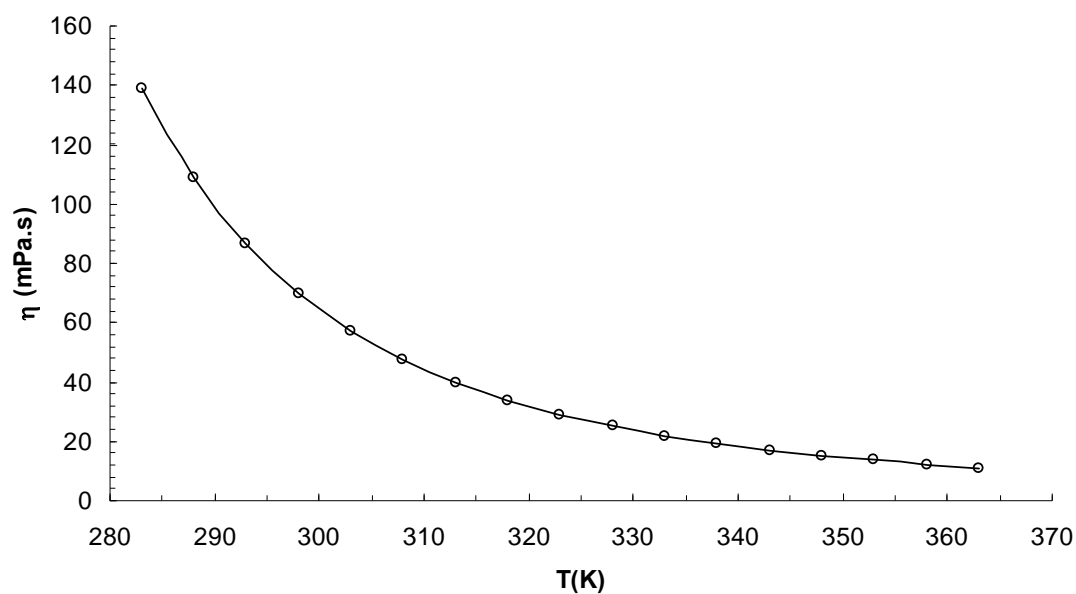


Fig. 4.79. Representación gráfica de la densidad del EAN frente a la temperatura.

Tabla 4.66. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del EAN en función de la temperatura.

PAN				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
139,17	119,97	1,1600	10,00	283,00
108,68	93,947	1,1568	15,00	288,00
86,401	74,892	1,1537	20,00	293,00
69,790	60,657	1,1506	25,00	298,00
57,196	49,844	1,1475	30,00	303,00
47,490	41,495	1,1445	35,00	308,00
39,897	34,952	1,1415	40,00	313,00
33,876	29,756	1,1385	45,00	318,00
29,045	25,579	1,1355	50,00	323,00
25,122	22,182	1,1326	55,00	328,00
21,906	19,393	1,1296	60,00	333,00
19,244	17,080	1,1267	65,00	338,00
17,020	15,144	1,1238	70,00	343,00
15,146	13,512	1,1209	75,00	348,00
13,555	12,123	1,1181	80,00	353,00
12,194	10,934	1,1153	85,00	358,00
11,025	9,9101	1,1125	90,00	363,00

**Fig. 4.80.** Representación gráfica de la viscosidad del PAN frente a la temperatura y su ajuste VTF.

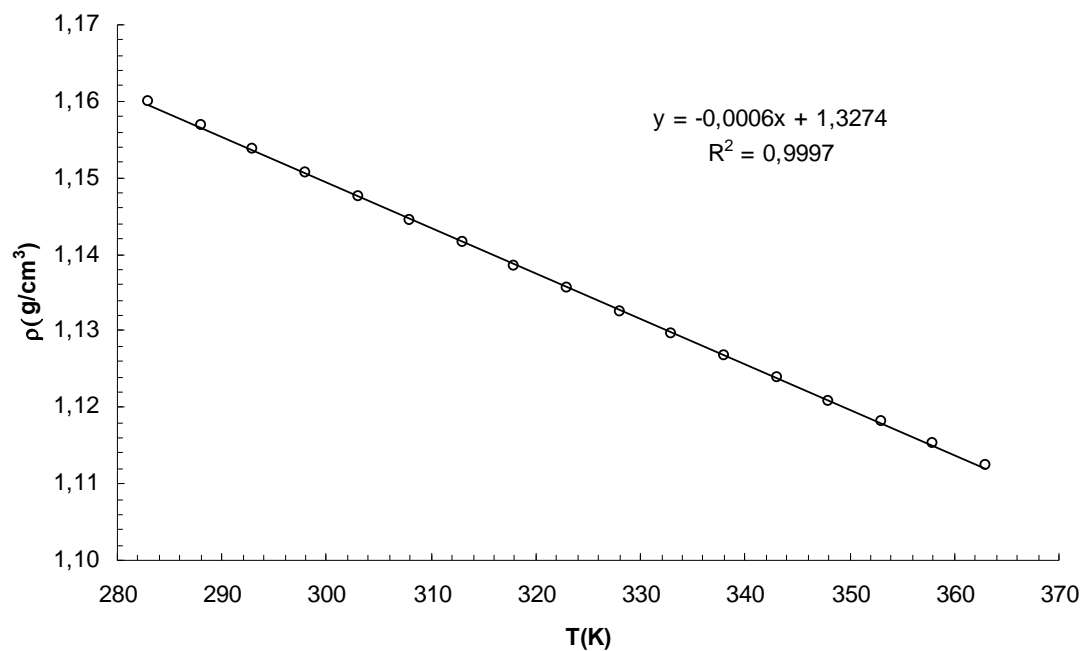


Fig. 4.81. Representación gráfica de la densidad del PAN frente a la temperatura.

Tabla 4.67. Valores de la viscosidad estática, dinámica y densidad del BAN en función de la temperatura.

BAN				
eta	ny	rho	T	T
mPa.s	mm ² /s	g/cm ³	°C	K
143,96	129,15	1,1146	10,00	283,00
112,07	100,84	1,1113	15,00	288,00
88,834	80,166	1,1081	20,00	293,00
71,559	64,764	1,1049	25,00	298,00
58,498	53,095	1,1017	30,00	303,00
48,453	44,104	1,0986	35,00	308,00
40,610	37,071	1,0955	40,00	313,00
34,405	31,495	1,0924	45,00	318,00
29,435	27,021	1,0893	50,00	323,00
25,412	23,394	1,0863	55,00	328,00
22,110	20,411	1,0832	60,00	333,00
19,379	17,940	1,0802	65,00	338,00
17,099	15,873	1,0772	70,00	343,00
15,182	14,133	1,0742	75,00	348,00
13,558	12,656	1,0713	80,00	353,00
12,171	11,392	1,0683	85,00	358,00
10,979	10,305	1,0654	90,00	363,00

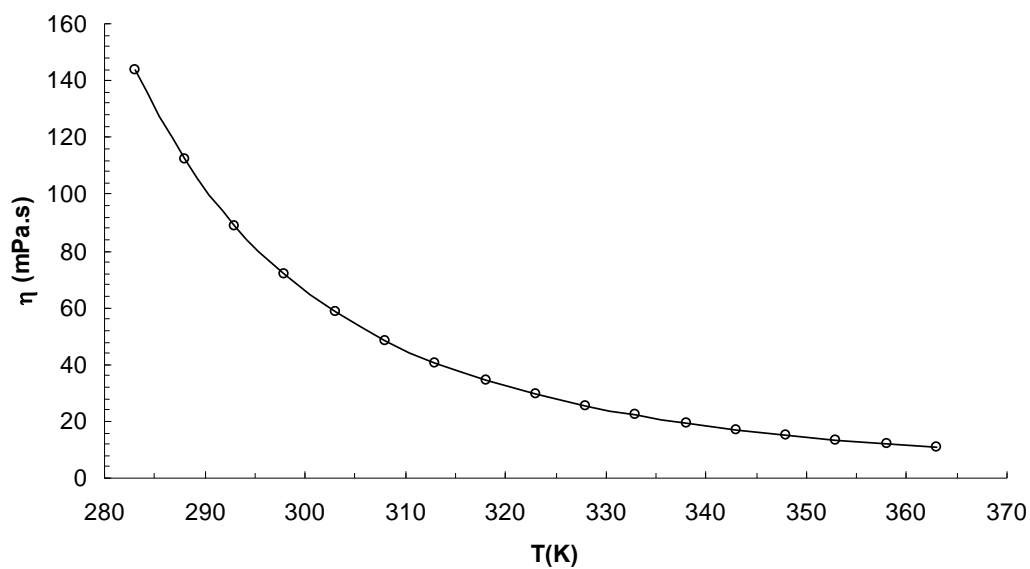


Fig. 4.82. Representación gráfica de la viscosidad del BAN frente a la temperatura.

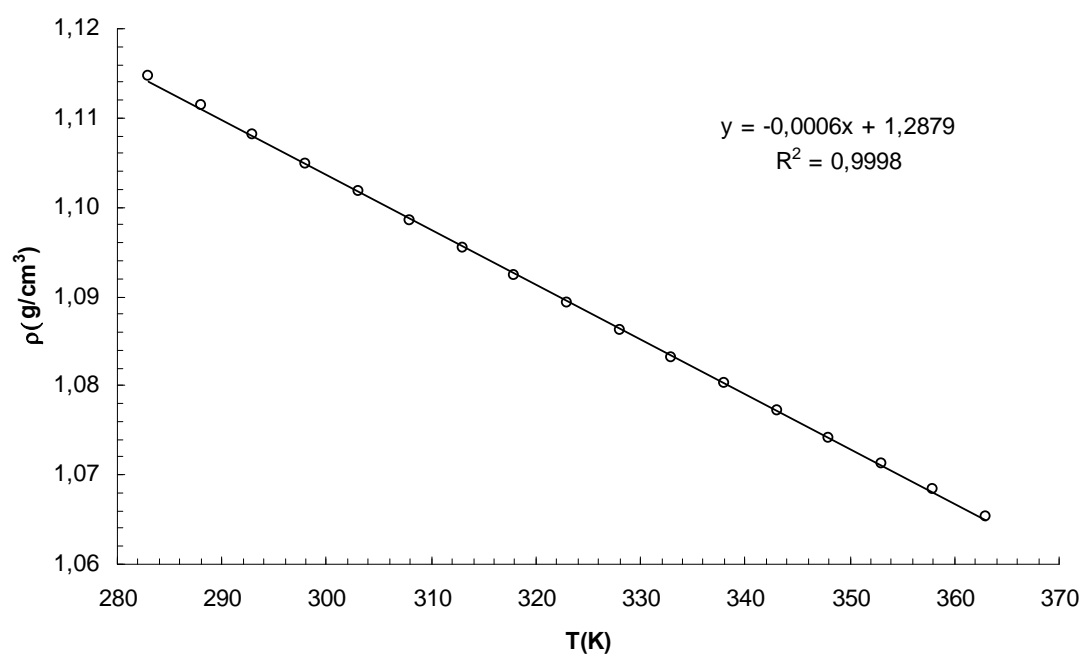


Fig. 4.83. Representación gráfica de la densidad del BAN frente a la temperatura.

4.4 RAYOS-X

Para comprender mejor la estructura de estos compuestos hemos realizado difractogramas de rayos X en muchos de estos compuestos. El objetivo de esta prueba es poder determinar si estos líquidos poseen parte de estructura cristalina o su estructura es amorfa cuando están en estado sólido. Alguno de estos compuestos son sólidos a temperatura ambiente pero otros son líquidos, lo que dificulta su análisis mediante esta técnica.

Para realizar este estudio vamos a analizar una serie de líquidos iónicos que, al igual que en casos anteriores, vamos a agruparlos por familias para poder interpretar los resultados de una forma más sencilla. Las familias en las que vamos a dividir estos compuestos son:

1. $C_n\text{MIM-BF}_4$: Mantenemos invariable el anión tetrafluoroborato y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del 1-R-3-metil imidazolio.
2. $C_n\text{MIM-PF}_6$: Mantenemos invariable el anión hexafluorofosfato y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del 1-R-3-metil imidazolio.
3. EMIM-X: Estudiamos 2 compuestos con el mismo catión 1-etil-3-metil imidazolio y variamos el anión, en un caso es el tosilato y en otro es el nitrato.

Por último vamos a realizar un estudio sobre la influencia de la velocidad de enfriamiento en la estructura cristalina para ver si el gradiente de temperatura aplicado puede afectar a la estructura resultante o no, ya que la temperatura es un factor muy importante, e incluso a veces decisivo, a la hora de la cristalinización.

4.4.1 $C_n\text{MIM-BF}_4$

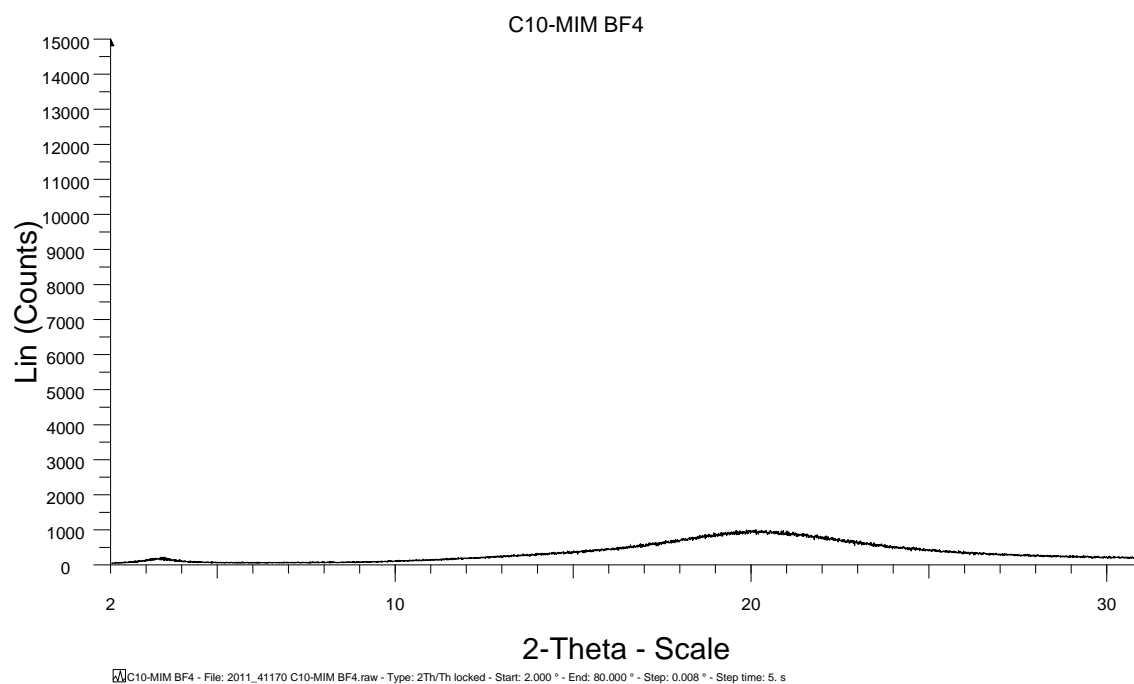


Figura 4.84: *Difractograma del $C_{10}\text{MIM-BF}_4$*

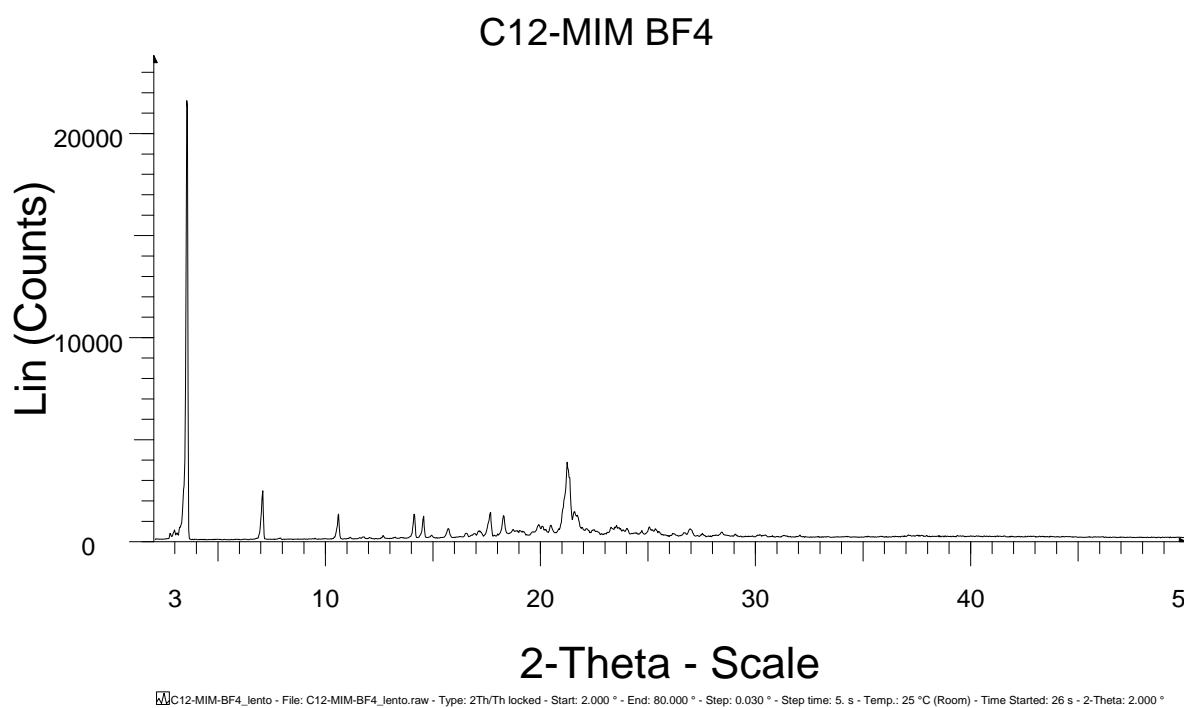


Figura 4.85: *Difractograma del $C_{12}\text{MIM-BF}_4$*

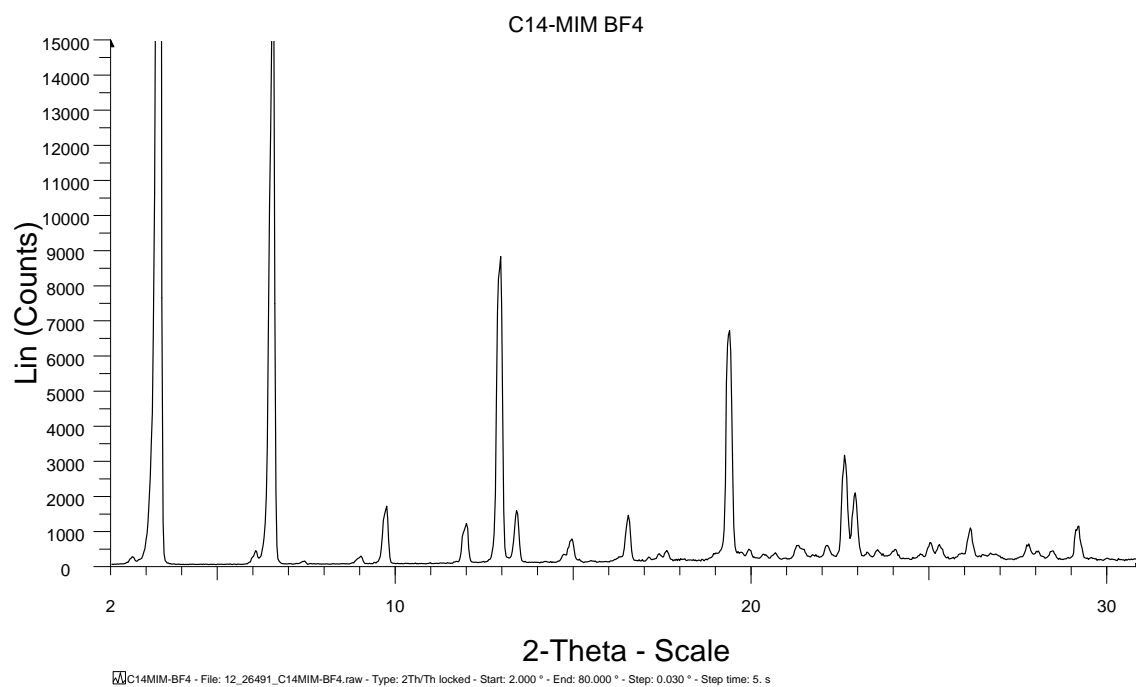


Figura 4.86: Difractograma del $C_{14}\text{MIM-BF}_4$

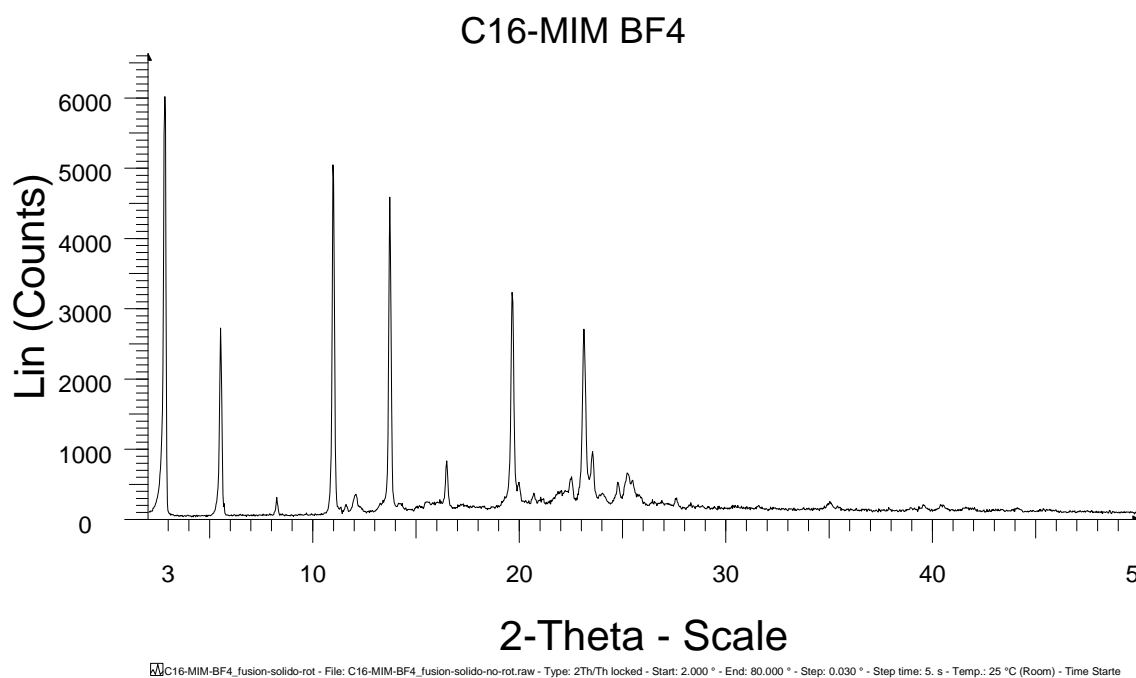


Figura 4.87: Difractograma del $C_{16}\text{MIM-BF}_4$

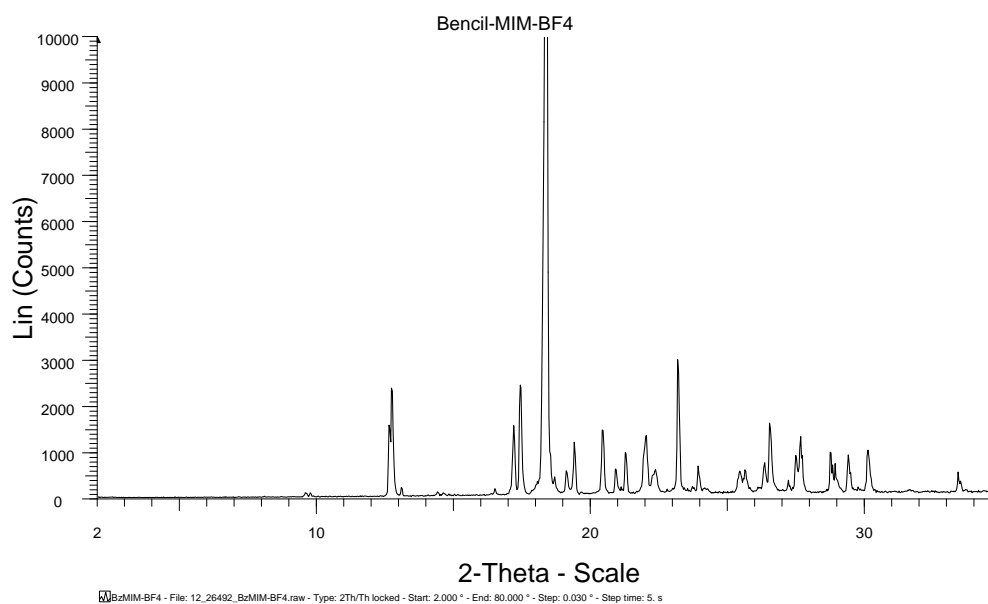


Figura 4.88: Difractograma del Bz-BF₄

4.4.2 C_nMIM-PF₆

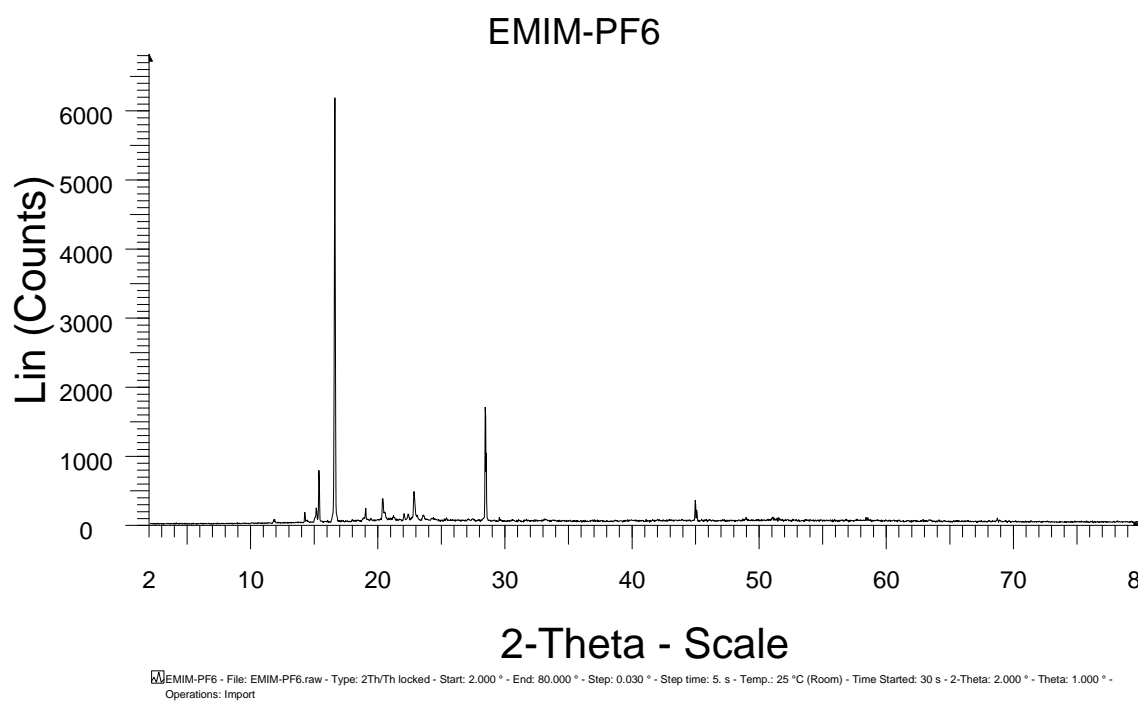


Figura 4.89: Difractograma del EMIM-PF₆

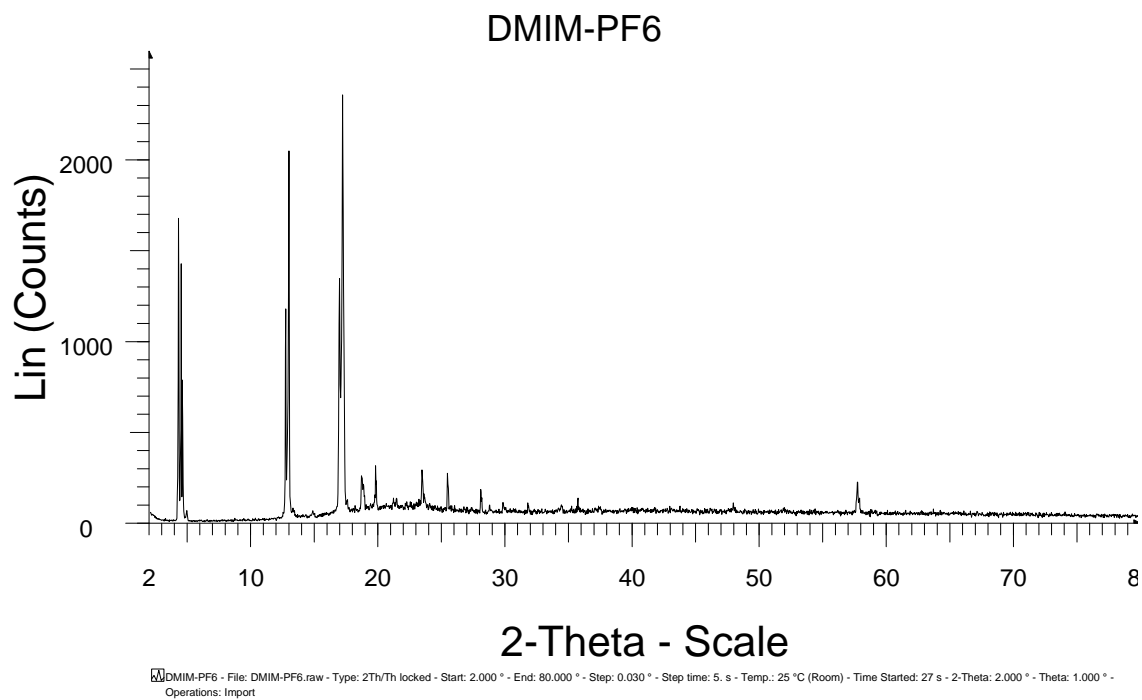


Figura 4.90: *Difractograma del DMIM-PF₆*

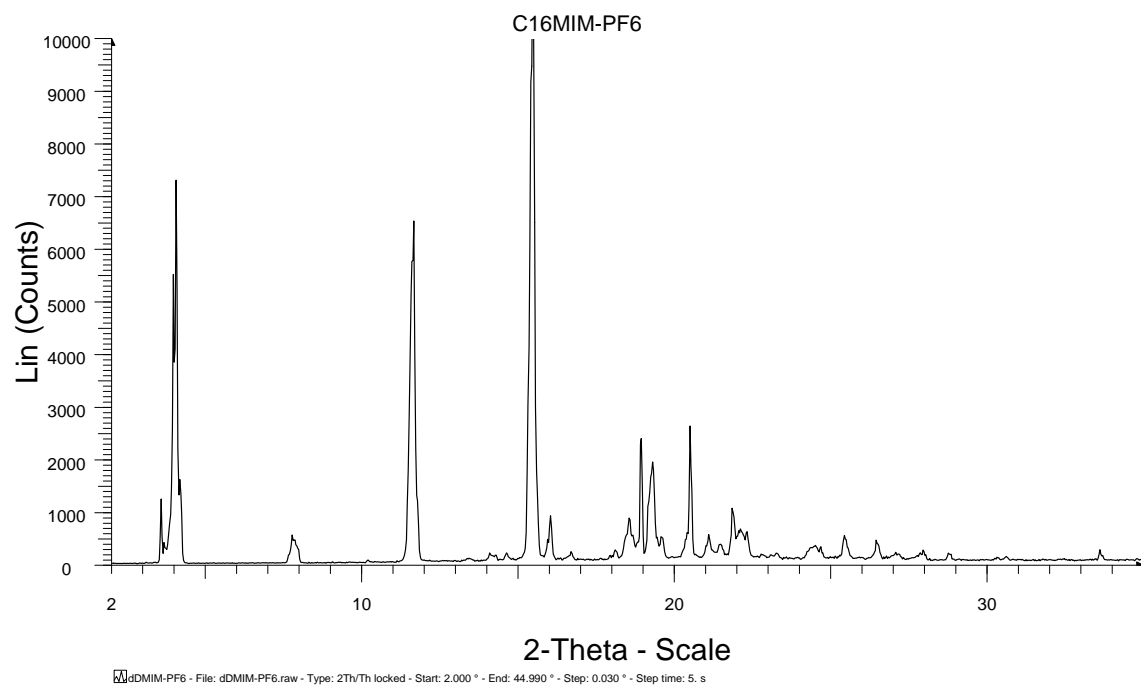


Figura 4.91: *Difractograma del hDMIM-PF₆*

4.4.3 C_n MIM-X

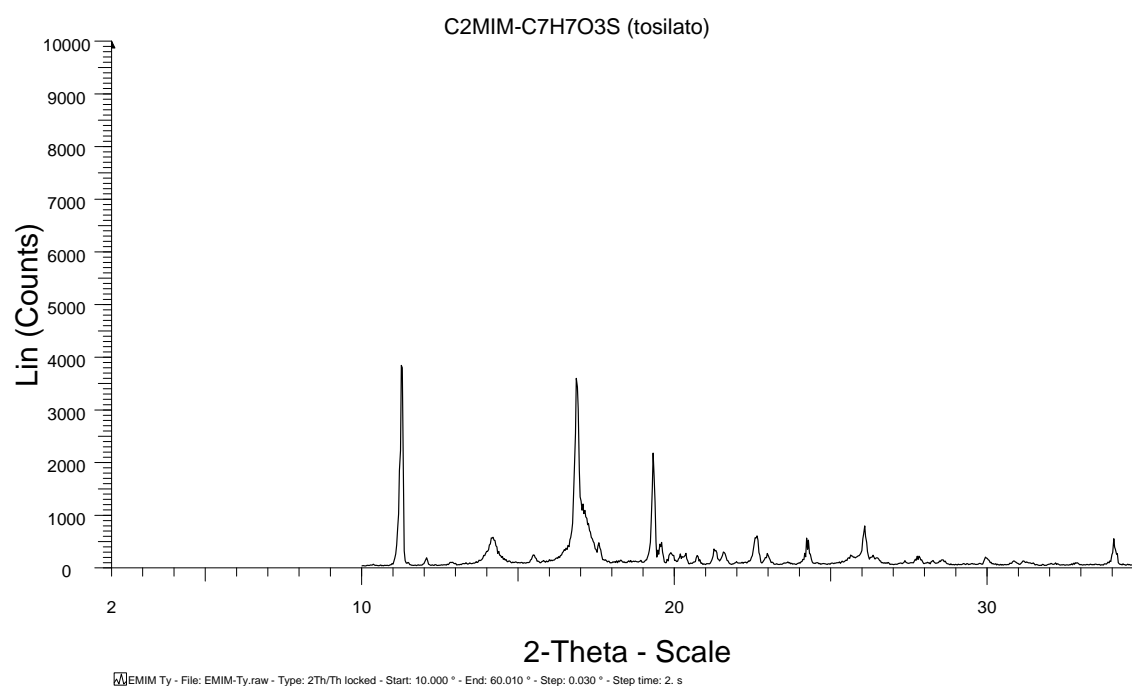


Figura 4.92: Difractograma del EMIM-Ts

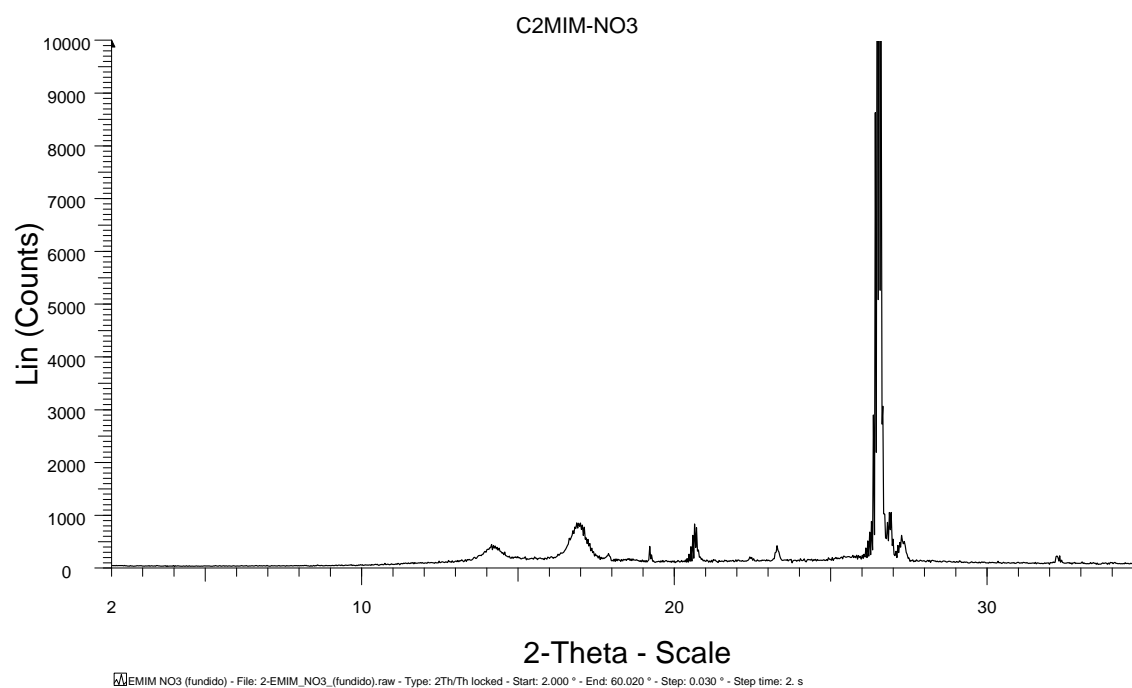


Figura 4.93: Difractograma del EMIM-NO₃

5. Tratamiento de datos y discusión de resultados

5.1 Conductividad eléctrica de las sales de Aluminio.

En primer lugar se comenzó midiendo la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de las sales AlCl_3 , AlBr_3 y AlI_3 y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para comprender mejor su comportamiento eléctrico. Todas ellas presentan una relación de carga 1:3 entre el catión y el anión. Las disoluciones de los 4 compuestos estudiados abarcan un rango de concentración (fracción molar del ión Al^{3+}) que va desde la dilución infinita hasta la saturación. (nótese que las dos primeras sales son precursoras de tres de los líquidos iónicos con los que se trabaja: EMIM- AlBr_4 –con distintas fracciones molares- y EMIM- AlCl_4). Es interesante destacar que los valores de concentración están referidos al ión Aluminio debido a que las sales halogenadas de Aluminio reaccionan violentamente en presencia de agua para liberar el hidruro de halógeno correspondiente.

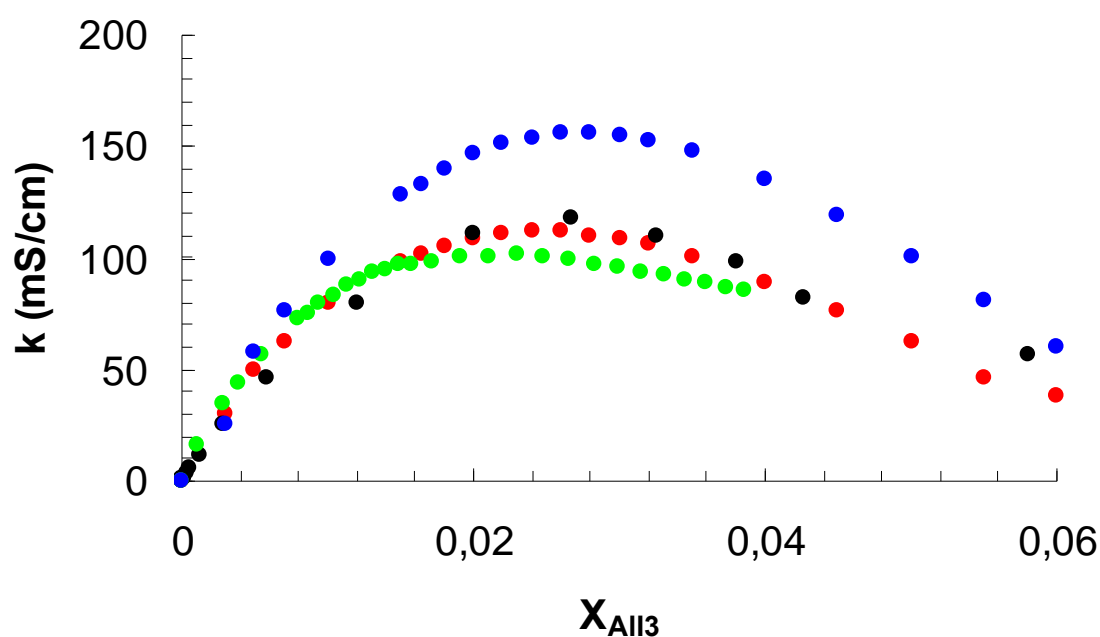


Figura 5.1. Representación de la conductividad frente a la fracción molar de Aluminio. Los puntos rojos corresponden al AlCl_3 , los puntos negros al AlBr_3 , los puntos azul oscuro al $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y puntos azules al AlI_3 .

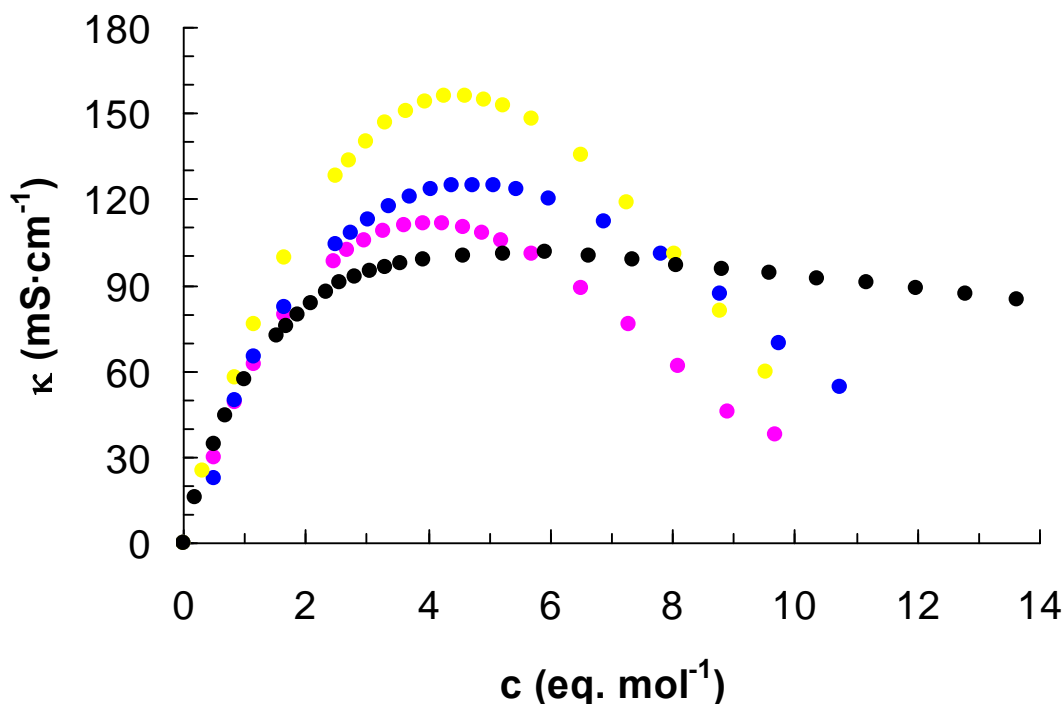


Figura 5.2. Representación de la conductividad frente a la concentración equivalente de ión aluminio. Los círculos amarillos representan el AlI_3 , los círculos azules el AlBr_3 , los círculos rosas el AlCl_3 y los negros el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Si se juntan las cuatro gráficas del apartado 4.1.1 en una sola (figura 5.1) se puede observar claramente dos hechos ciertamente interesantes.

El primer hecho significativo es que aparece un pico en la conductividad a una fracción molar muy similar para las cuatro sales estudiadas ($a \times \approx 0.026$). Un pico de este tipo ya había sido anteriormente descrito para otras disoluciones acuosas de electrolitos [Claes, 1983], y de hecho ya es conocida su existencia desde principios de este siglo [Rius, 1922]. La aparición de un máximo en las curvas de conductividad frente a la concentración se puede observar en numerosos casos de soluciones electrolíticas y los datos de muchas de estas soluciones, tanto acuosas como no acuosas, han sido publicados [Harned, 1958; Robinson, 1970]. A pesar de todas las evidencias que muestran la existencia de un máximo en soluciones electrolíticas acuosas, los únicos cálculos teóricos que aparecen en la literatura científica son los de Molénat [Molénat, 1969], basados en la definición de conductividad y los resultados empíricos obtenidos, y Angell [Angell, 1970] que utilizó una relación entre la conductividad equivalente y la concentración basada en la teoría de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [Bockris, 1979]. El argumento de Molénat es fenomenológico y descansa en el descenso monotónico de la movilidad iónica al aumentar la concentración, tal y como se puede ver en la figura 5.3.

La relación entre la conductividad y la conductividad equivalente viene dada por la siguiente expresión:

$$\kappa = \Lambda c \quad (5.1)$$

Si se deriva la ecuación (5.1)

$$d\kappa = c d\Lambda + \Lambda dc \quad (5.2)$$

El primer término representa el aumento de la movilidad iónica y el segundo término el aumento de la concentración de carga en la solución electrolítica. Molénat emplea los resultados experimentales observados (ver Figuras 4.2, 4.4 y 4.6) que indican un decrecimiento de $\Lambda(c)$ al aumentar la concentración de iones en el medio (o lo que es lo mismo, decrecimiento de la movilidad iónica) para justificar que los dos sumandos de la ecuación posean signos opuestos. A bajas concentraciones de sal, la contribución del aumento de la densidad de carga no supone un descenso de la movilidad iónica y por tanto la conductividad crece a medida que aumenta la concentración. Esto es debido a que los iones no interaccionan entre sí y, por tanto, a mayor número de iones, mayor capacidad de transporte de carga, así a muy bajas concentraciones ($c < 0.005$) la conductividad es proporcional al número de iones (ver figura 5.2). Si aumentamos la concentración de iones la movilidad de los mismos se reduce debido a que interaccionan entre sí, con lo que la relación entre κ y c deja de ser lineal. Si continuamos añadiendo sal en la disolución alcanzamos una concentración a partir de la cual el efecto de la disminución de la movilidad es mayor que el incremento de portadores, este efecto genera el máximo de conductividad observado, que indica un equilibrio entre ambos sumandos de la ecuación 5.2. A partir de ahora el efecto de incrementar la concentración es el inverso, ya que a pesar de que el número de portadores (iones) sigue aumentando, se produce un descenso mucho más acusado en la movilidad de los mismos. El hecho de que el máximo aparezca a concentraciones similares en las tres sales medidas indicaría que el efecto descrito es independiente del tamaño de los aniones. Cabe señalar que en las disoluciones de sales 1:1 (como el NaCl) no se observa un pico en la curva de κ vs. c porque se alcanza la saturación antes de

llegar a dicho máximo. La teoría de Molénat es cualitativa y no predice la posición del máximo para cada pareja de sal y disolvente posible. Sería deseable mejorarla para poder hacer predicciones cuantitativas. A día de hoy, si se quiere conocer la posición del máximo para cada caso particular tan solo cabe realizar las mediciones en el laboratorio.

El segundo hecho significativo de la figura 5.1 es que a medida que aumenta el tamaño del anión aumenta la conductividad, al menos en la zona donde esta se hace máxima. En principio este hecho asemeja ser un tanto incoherente debido a que a menor tamaño del ión, este debería incrementar su velocidad y por tanto, su conductividad eléctrica, tal y como sucede a bajas concentraciones. Este suceso puede ser explicado cualitativamente de manera sencilla. A medida que aumenta el tamaño del anión disminuye la densidad superficial de carga ya que todos los halógenos poseen la misma carga negativa (-1), y si aumenta la superficie del anión, forzosamente tiene que disminuir el valor de la densidad de carga superficial. A su vez, si el valor de la densidad superficial de carga disminuye, las interacciones de carácter atractivo que puede sufrir por la presencia de otros iones en el medio, ven disminuida su intensidad y por tanto, se hace lógico que la velocidad de desplazamiento se incremente. Si nos fijamos en la zona izquierda de la figura 5.1, para fracciones molares de Aluminio inferiores a $x=0.01$, la movilidad de los iones es la que cabría esperar teniendo en cuenta el orden de los tamaños (a menor tamaño mayor movilidad). Esto se debe a que a este nivel de concentración podemos considerar la mezcla como una dilución infinita, donde no hay interacciones con los iones vecinos.

En la figura 5.3 se muestra la conductividad equivalente, Λ , que se puede obtener a partir de la ecuación 5.1, frente a la raíz de la concentración de equivalente, c (expresada en eq.mol/L) para las tres disoluciones halogenadas.

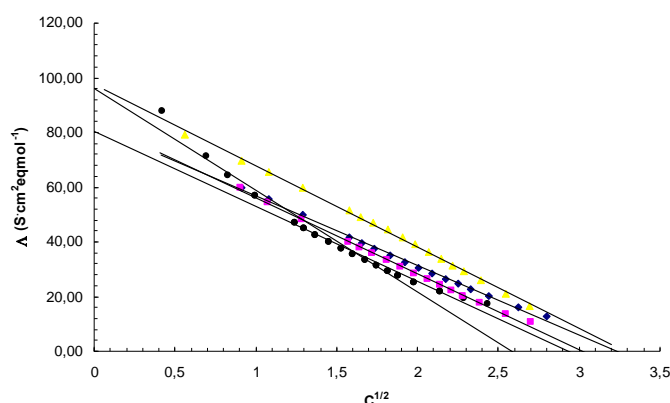


Fig. 5.3. Representación de la conductividad equivalente de AlCl_3 (rosa), AlBr_3 (azul), AlI_3 y (amarillo) y AlNO_3 (negro) frente a la raíz de la concentración.

En esta figura **5.3** se puede observar que Λ presenta un comportamiento lineal en el rango de concentraciones donde aparece el pico en la conductividad ($c^{1/2} \approx 2.1$) y que ha sido ajustado por una ecuación lineal de forma:

$$\Lambda = K_1 - K_2 \sqrt{c} \quad (5.3)$$

donde los coeficientes K_i son constantes positivas. Esta dependencia es sorprendentemente igual a la que predice la ley empírica de Kohlraush, corroborada teóricamente por la ecuación de Debye-Hückel-Onsager (modelo DHO) para las disoluciones próximas a la dilución infinita. Debye y Hückel desarrollaron una teoría para disoluciones homogéneas [Debye- Hückel, **1923**] que nos da una interpretación teórica correcta de la termodinámica de las disoluciones electrolíticas, introduciendo el concepto de atmósfera iónica. Mostraron que el potencial electrostático creado por un ión en una disolución está apantallado por las cargas de su alrededor, estando la longitud de apantallamiento controlada por la concentración iónica. Este potencial de apantallamiento está en la base de la ley universal dada por Debye-Hückel, que establece que para disoluciones electrolíticas a muy bajas concentraciones el logaritmo de la actividad media, f_{\pm} , es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración. Esta ley para disoluciones iónicas binarias es,

$$\ln f_{\pm} = -\frac{k_D}{2} \cdot \frac{q_+ q_-}{\varepsilon \cdot k_B T} \quad (5.4)$$

donde k_D es el denominado parámetro de Debye o constante de apantallamiento, ε es la constante dieléctrica del disolvente y $k_B T$ la energía térmica y q_+ y q_- son las cargas de las especies positiva y negativa respectivamente. La constante de apantallamiento es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración iónica según,

$$k_D^2 = \frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^S n_i q_i^2 \Rightarrow k_D \propto c^{1/2} \quad (5.5)$$

donde n_i es la densidad iónica de la especie i y la suma se extiende para todas las especies presentes en la disolución. Este parámetro controla la distancia de las interacciones electrostáticas en la disolución donde el potencial electrostático creado por un ión sumergido en una distribución estadística de otros iones es [Bockris, **1998**],

$$\psi_i(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e^{-k_D r}}{r} \quad (5.6)$$

siendo r la distancia desde el centro de cada ión. La inversa de k_D se llama longitud de Debye y determina el rango de las interacciones electrostáticas y el tamaño de la atmósfera iónica.

La ley límite universal de Debye-Hückel supuso una revolución en nuestra comprensión de la física de los sistemas iónicos. Se ha demostrado a partir de la mecánica estadística que la ley de Debye-Hückel es correcta [Kirkwood - Poirier, **1954**]. El límite de validez del modelo de Debye-Hückel ha sido calculado por Frank y Thompson [Frank-Thompson, **1959**] y se sitúa en torno a $0,001 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1}$ para disoluciones acuosas de electrolitos 1:1 a 25°C , que es el límite de concentración para el cual el tamaño de la atmósfera iónica es igual a la distancia media entre los iones. Basándose en este modelo estructural de disoluciones iónicas se ha llegado a comprender las propiedades termodinámicas de las disoluciones iónicas extremadamente diluidas incluyendo sus propiedades superficiales [Robinson-Stockes, **1959**]. A pesar del tiempo transcurrido sigue siendo la teoría más usada para disoluciones electrolíticas muy diluidas. Por otra parte casi todo nuestro conocimiento teórico del transporte de carga en electrolitos está restringido a disoluciones iónicas muy diluidas para las cuales se desarrolló la llamada teoría de Debye-Hückel-Onsager o teoría de Onsager-Fuoss [Fuoss, **1965**]. De acuerdo con esta teoría las perturbaciones de la atmósfera iónica por un campo eléctrico externo provocan que el campo experimentado por el ión difiera del campo externo, debido al establecimiento de un campo de relajación asociado a la pérdida de la simetría esférica cuando el ión está en movimiento (figura 5.4).

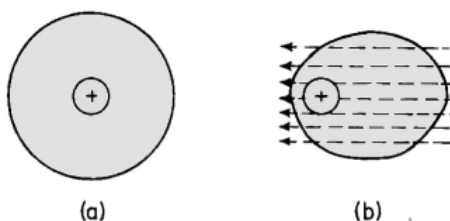


Figura 5.4. Nube electrónica (a) distribución de carga en un átomo sin campo externo (b) distribución de carga en un ión en un campo eléctrico.

Además, la interacción ión-disolvente provoca que las moléculas de disolvente sean arrastradas durante el movimiento del ión junto con su atmósfera iónica y por tanto el

movimiento del ión no tiene lugar en un medio en reposo. Este efecto se conoce como efecto electroforético y junto con el campo de relajación (atmósfera iónica que cambia de forma) es responsable de la dependencia de la disminución de las movilidades iónicas con respecto a sus valores límites cuando aumenta la concentración de soluto.

De nuevo ambos efectos son proporcionales al parámetro de Debye [Bockris, **1979**], y este comportamiento se extrapola a las movilidades iónicas en la disolución. Esto lleva a la ley límite de Onsager para la conductividad iónica,

$$\Lambda = \Lambda^0 - A c^{1/2} \quad (5.7)$$

La variación de la conductividad equivalente de un electrolito fue caracterizada experimentalmente por Kohlrausch, a una temperatura determinada, frente a la raíz cuadrada de la concentración. Sorprendentemente, la ley de Kohlrausch solo tiene validez a concentraciones próximas a dilución infinita, es decir, a concentraciones inferiores a $c \approx 0.001$ mientras que los datos que mostrados en la figura **5.3** están situados en un rango $2 < c \text{ (eq.mol/L)} < 8$. Como era de esperar el valor de K_1 es menor que el correspondiente valor de Λ^0 (que es siempre mayor que la conductividad a cualquier concentración finita) obtenido de la bibliografía [Handbook, **1999**] (se incluyen en la tabla **5.1** para poder compararlos). Nótese que los valores obtenidos de Λ^0 tampoco aparecen ordenados según el tamaño de los iones de la disolución.

Tabla 5.1. Coeficientes del mejor ajuste de la ecuación 5.3 a los puntos experimentales representados en la figura 5.3 y coeficientes de regresión de dichos ajustes (R^2)

	$K_1 \text{ (S.cm}^2\text{/mol)}$ exp	$A \text{ (S.cm}^2\text{/(mol}^{3/2}\text{))}$	R^2	$\Lambda^0 \text{ (S.cm}^2\text{/mol)}$ bibliográfico
AlI_3	101,7	1001	0,9996	291,4
AlBr_3	78,9	757	0,9979	295,3
AlCl_3	81,1	837	0,9984	289,9
$\text{Al(NO}_3)_3$	83	937	0,9989	275,2

Por último, analizamos la dependencia de la conductividad con la temperatura para 4 concentraciones seleccionadas de las 4 disoluciones estudiadas desde 283 K hasta 353 K. Con este propósito medimos la conductividad de la disolución más diluida de AlI_3 ($c = 0,32 \text{ eq mol l}^{-1}$), la disolución saturadas de $\text{Al(NO}_3)_3$ ($c = 13,6 \text{ eq mol l}^{-1}$), una disolución de AlBr_3 a la concentración en la que su conductividad eléctrica es máxima ($c = 4,37 \text{ eq mol l}^{-1}$) y para el AlCl_3 medimos disoluciones en 4 puntos diferentes: la más diluida ($c = 0,50 \text{ eq mol l}^{-1}$), a mitad de concentración donde el pico de conductividad se hace máximo ($c = 2,12 \text{ eq mol l}^{-1}$), concentración a la que la

conductividad es máxima ($c = 4,25 \text{ eq mol l}^{-1}$) y concentración a la que la disolución se satura ($c = 9,67 \text{ eq mol l}^{-1}$).

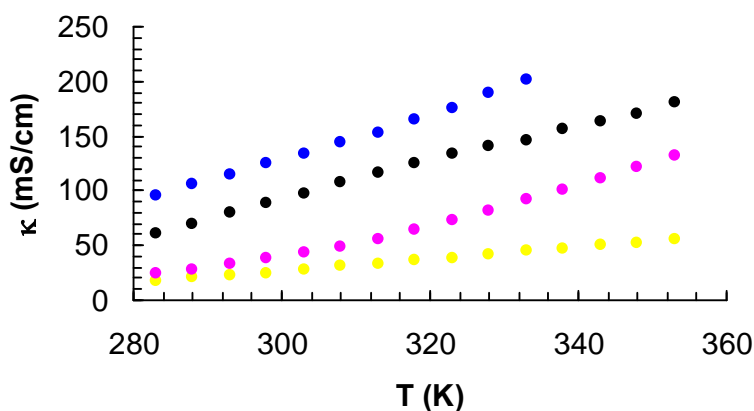


Fig. 5.5 Representación de la conductividad frente a la temperatura para las disoluciones de AlCl_3 (círculos rosas), AlBr_3 (círculos azules), AlI_3 (círculos amarillos) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (círculos negros) a las concentraciones indicadas en el texto.

En la figura 5.5 tan solo se muestra una las concentraciones indicadas para el AlCl_3 , la correspondiente a una disolución saturada.

Observando la gráfica se puede ver que en la dependencia con la temperatura, aunque está cerca de ser lineal, una pequeña curvatura aparece dependiendo de la concentración.

Para apreciar mejor este hecho representamos los datos como $\ln \kappa$ frente a la inversa de la temperatura.

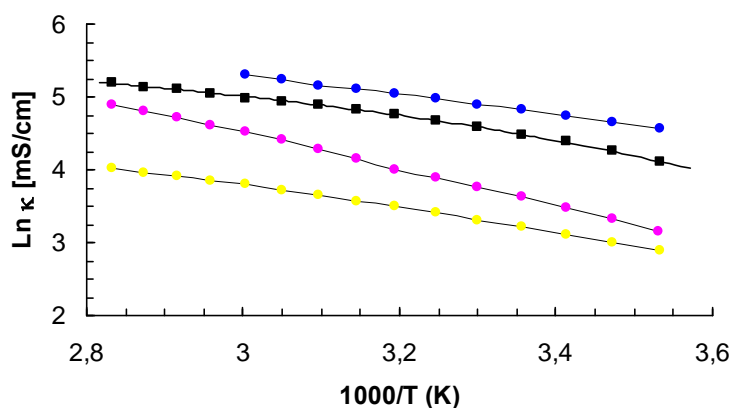


Fig. 5.6. Representación del logaritmo neperiano de la conductividad frente a $1000/T$ para las disoluciones de AlCl_3 (círculos rosas), AlBr_3 (círculos azules), AlI_3 (círculos amarillos) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (círculos negros) a las concentraciones indicadas.

En esta representación la curvatura se hace patente y por tanto no cumple la ley de de Arrhenius $\ln \kappa \propto 1/T$. A la vista de estos resultados buscamos ajustar los datos experimentales usando la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher [Videa, 2001; Vogel, 1921].

$$\kappa(T) = Ae^{-BT_0/(T-T_0)} \quad (5.8)$$

Los resultados obtenidos para el mejor de los ajustes en cada caso se muestran en la tabla 5.2:

Tabla 5.2. Coeficientes del mejor ajuste de la ecuación 5.5 a los puntos experimentales representados en la figura 5.6 y desviación estándar correspondiente.

c (eq mol/l)	A	BT ₀	T ₀ (K)	s
AlI ₃ (C=0,32)	365,8	351,4	166,8	0,004
AlBr ₃ (C=4,73)	1354,9	353,9	149,6	0,01
Al(NO ₃) ₃ (C=13,6)	534,5	156,1	211,0	0,008
AlCl ₃ (C=9,67)	3636,0	678,2	149,4	0,022

Aunque los ajustes se adaptan perfectamente a las curvas y los valores de la desviación estándar son buenos en todos los casos, se observa una gran variabilidad en los datos obtenidos de T₀, lo que cuestiona su significado físico.

5.2 Conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de líquidos iónicos basados en el catión EMIM⁺

Contemplando las figuras del apartado 4.2 se puede ver que los aspectos relativos a los máximos de conductividad en soluciones electrolíticas se cumplen perfectamente. Todas las medidas obtenidas de los valores de conductividad se representan frente al tanto por cien en peso y frente a la fracción molar del líquido iónico. En estas representaciones, en la segunda gráfica, el eje de las abscisas aparece en escala logarítmica ya que así se puede apreciar de manera mas clara el valor concreto del máximo.

Si observamos la tabla 5.3, se puede ver claramente la conductividad del líquido en cuestión antes de diluirlo, el máximo a 298 K que alcanza en el valor de la conductividad y el % en peso de líquido iónico al que aparece dicho máximo.

Tabla 5.3. Conductividad eléctrica en estado puro y máxima a 298K. Valor en % en peso de LI en el que se alcanza el máximo.

Líquido iónico	κ (mS/cm) puro	κ (mS/cm) máx.	Cmax(% peso LI)
EMIM-Br + Al Br ₃ (x=0.30)	6.25	102.3	50
EMIM-Br+AlBr ₃ (x=0.60)	8.77	102.7	60
EMIM-Cl + AlCl ₃ (x=0.325)	9.07	89	55
EPYR-Br+AlBr ₃	2.92	99.9	50
EMIM-ES	7.31	44.5	70
EMIM-BF ₄	16.26	85.2	50

Se aprecia en la tabla que el incremento total que se produce en cada caso esta en torno a 5 – 20 veces el valor inicial de la muestra y que casi todos los máximos están situados en concentraciones próximas.

En cuanto a la forma de las curvas se puede observar que casi todas ellas presentan un aspecto similar a una campana de Gauss, con el máximo de conductividad situado entre el 50-60 % en peso de líquido iónico (excepto el EMIM-BF₄, donde el máximo esta situado sobre el 70% aproximadamente). Teniendo en cuenta que una parte muy importante del interés de estos compuestos esta centrado en la mejora de procesos electrolíticos [Rogers, **2000**], se obtienen dos ventajas muy claras con la dilución: por un lado se consigue favorecer los procesos de electrodeposición al aumentar la capacidad conductora entre los dos electrodos y por otro, se está abaratando en gran manera el coste del producto, ya que la cantidad de volumen que se va a utilizar se reduce a la mitad y los gastos se reducen también a la mitad si consideramos el coste del agua como cero. Su principal inconveniente es que el agua no es el mejor disolvente para aplicaciones electroquímicas ya que debido a su alta constante de autoprotólisis puede tener implicaciones muy importantes en la reactividad de la disolución.

Estos datos experimentales podemos ajustarlos según el modelo teórico de pseudorred propuesto a través de la teoría Bahe-Varela. La teoría contemporánea de pseudorred se debe a Bahe [Bahe, **1972**]. En su artículo muestra una interpretación cualitativa y cuantitativamente correcta de las propiedades termodinámicas de disoluciones concentradas de electrolitos en términos de la existencia de un orden estadístico de los iones inducido por interacciones coulombianas de largo alcance. En 1997 Varela y colaboradores [Varela et al., **1997**] generalizan la teoría de Bahe introduciendo fuerzas repulsivas de corto alcance derivadas de los volúmenes de exclusión alrededor de las moléculas, que adquieren relevancia a altas concentraciones, y de las atractivas tipo Van der Waals. La teoría resultante es capaz de describir las propiedades termodinámicas y de

transporte de disoluciones concentradas de forma satisfactoria [Bou, **2007**]. Además, como veremos, este marco teórico se extiende prácticamente a la totalidad del rango de concentraciones para disoluciones electrolíticas y disoluciones de líquidos iónicos (excluyendo las extremadamente diluidas, para las que se aplica la ley límite de Debye-Hückel).

Este modelo estadístico de pseudorred ha sido adaptado para explicar el transporte de carga en líquidos iónicos puros y mezclas [Varela, **2011**]. Los iones se supone que se mueven al azar entre las células en una red estadística que representa el reordenamiento cooperativo de las diferentes regiones del líquido. El salto clásico sobre barreras de energía entre celdas adyacentes es el principal mecanismo por el que el transporte de carga se lleva a cabo. En promedio se supone que sólo hay dos diferentes tipos de ambientes iónicos para que el salto de un ión se produzca:

- 1- Celdas β sin iones en las células vecinas, en las que un ión experimenta una barrera de energía ε_β .
- 2- Celdas α con iones presentes en las celdas vecinas con una barrera de energía conocida como ε_α .

Las primeras están asociadas principalmente a iones rodeados de moléculas de disolvente en la red o incluso a regiones de baja densidad en la mayor parte (regiones de huecos en la red) y las últimas están asociadas a celdas rodeadas por iones, sin huecos en su proximidad.

En presencia de un campo eléctrico externo el promedio ponderado de probabilidad de salto en la dirección del campo puede ser escrito como [Varela, **2010**]

$$\bar{v}_p = \sum_{i=\alpha,\beta} \phi_i \bar{v}_{pi} = \frac{1}{3} \frac{(k_B T)^3}{h^3} \left(\phi_\alpha \frac{e^{-\varepsilon_\alpha/k_B T}}{v_{S\alpha}^2} + \phi_\beta \frac{e^{-\varepsilon_\beta/k_B T}}{v_{S\beta}^2} \right) \cdot \frac{aqE}{k_B T} = \frac{qa}{k_B T} (\phi_\alpha \bar{v}_\alpha + \phi_\beta \bar{v}_\beta) \cdot E \quad (5.9)$$

Donde $k_B T$ es la energía térmica, h es la constante de Planck y v_{si} es la frecuencia de vibración de un ión en las 2 direcciones en el punto de silla perpendicular a la dirección del flujo en una celda de tipo ($i=\alpha, \beta$). Por otro lado ε_i representa la barrera de energía de células tipo i y \bar{v}_i es la probabilidad por unidad de tiempo de que un ión supere esa barrera de energía. La polarización eléctrica asociada a cada salto es qa (donde a es una constante de red y q la carga iónica). Si representamos por n_α la

densidad de número de iones móviles en la pseudorred, y teniendo en cuenta que para bajos volúmenes en exceso de los líquidos iónicos se puede suponer que

$$n_{\alpha} \approx \phi_{\alpha} / V_{\alpha}$$

donde V_{α} es el volumen iónico, entonces la densidad de corriente es

$$j_{\alpha} = n_{\alpha} q a \bar{v}_p.$$

y por tanto la conductividad eléctrica de la pseudorred nos queda:

$$\kappa = \frac{q^2 a^2}{V_{\alpha} k_B T} [\phi_{\alpha}^2 \bar{v}_{\alpha} + (1 - \phi_{\alpha}) \phi_{\alpha} \bar{v}_{\beta}] \quad (5.10)$$

Puede notarse que en el lado derecho de la ecuación anterior están comprendidas todas las características relevantes de las interacciones ión-ión e ión-disolvente, por lo que se espera que sean función de la concentración. En el transporte de iones no correlacionado, se predicen picos de máxima conductividad en términos de probabilidad de salto entre diferentes tipos de celdas, y el comportamiento de la conductividad normalizada a su valor máximo con la concentración reducida se puede ajustar aproximadamente a una ley universal

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = 2 \xi_{\alpha} \left(1 - \frac{\xi_{\alpha}}{2} \right) \quad (5.11)$$

$\xi_{\alpha} = \phi_{\alpha} / \phi_{\max}$ es la concentración reducida, ϕ_{α} la fracción de volumen del líquido iónico y ϕ_{\max} la fracción de volumen del líquido iónico para la que la conductividad es máxima.

Los líquidos iónicos son fluidos cargados complejos formados exclusivamente por iones que pueden ser vistos como disoluciones electrolíticas infinitamente concentradas. Así se podría pensar que estos sistemas están en el límite opuesto al que le sería aplicable la teoría de Debye-Hückel de disoluciones diluidas. Se podría esperar que el modelo de pseudorred sea adecuado a las particularidades de los líquidos iónicos y ciertamente Turmine y colaboradores probaron que la teoría de pseudorred de Bahe-Varela para disoluciones electrolíticas concentradas es capaz de explicar las propiedades termodinámicas de mezclas binarias de líquidos iónicos hasta el límite de líquido iónico puro [Bou Malham **2007** a,b]. Para comprobar la validez de este modelo ajustamos los

datos experimentales según la ecuación **5.11** y representamos $\frac{\kappa}{\kappa_{\max}}$ frente a $\frac{\phi_{\alpha}}{\phi_{\max}}$

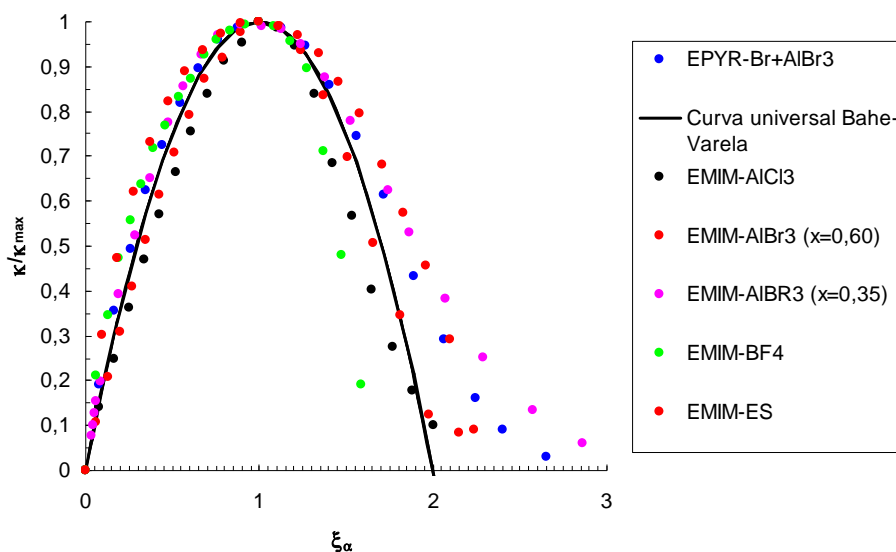


Fig. 5.7 Aplicación de la teoría Bahe-Varela a los sistemas binarios LI+H₂O a 25°C.

Observamos aproximadamente el comportamiento universal antes mencionado para los sistemas estudiados. En el caso de estas mezclas, las desviaciones de la curva universal se registran mayormente a altas concentraciones, ya que la asimetría de los iones y sus interacciones ión-ión influyen más en el comportamiento del sistema [Rilo,2011]

5.3 Conductividad eléctrica en función de la temperatura en líquidos iónicos puros.

De forma general podemos observar que en las representaciones de la conductividad eléctrica frente a la temperatura la pendiente parece aumentar en todos los casos a la vez que lo hace la temperatura. Al igual que para las disoluciones acuosas del apartado anterior, hemos realizado un ajuste para los datos experimentales del tipo VTF. Como podremos observar en todos los LI estudiados la conductividad eléctrica presenta una dependencia exponencial con respecto a la temperatura, que permite que el valor de la conductividad llegue a aumentar hasta 2 ordenes de magnitud con 200 K de incremento. De acuerdo con la teoría de transporte de huecos en sales fundidas, una ecuación de tipo Arrhenius sería la esperada para poder predecir este comportamiento [P. Wasserscheid, T. Welton 2003]

$$\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left[-\frac{E_a}{K_B T}\right] \quad (5.12)$$

donde E_a es la energía de activación necesaria para la conducción eléctrica (nos indica la energía necesaria para que un ión pase a ocupar un hueco libre), κ_∞ es la conductividad eléctrica máxima (o conductividad eléctrica a temperatura infinita) y K_B es la constante de Boltzmann. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos no se ajustan a una ecuación tipo Arrhenius (5.12), pero su dependencia con la temperatura se puede ajustar mediante una ecuación tipo VTF. La ecuación VTF aparece en diferentes formas según el autor [Galinski,2006;Vogel,1921;MacFarlane,1999]. Para este trabajo hemos escogido una de las más sencillas,

$$\kappa = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{T - T_g} \right] \quad (5.13)$$

Donde A y B son parámetros de ajuste y T_g se identifica con la temperatura de transición vítrea, cinéticamente definida como la temperatura a la que la viscosidad alcanza 10^{13} P, aunque esto no tiene que coincidir exactamente con la temperatura a la que las propiedades de transporte desaparecen (en algunos casos esta temperatura es conocida como temperatura de transición vítrea ideal). [Angell, 1970]. Debido a la complejidad del panorama energético de los líquidos iónicos a partir de ahora la llamaremos temperatura de Vogel.

Si comparamos la ecuación de Arrhenius (5.12) con la ecuación VTF (5.13) se puede observar que son iguales si $T_0=0$. Podemos relacionar entonces los parámetros de ajuste de la ecuación VTF con los parámetros físicos de la ecuación de Arrhenius.

Para ello identificamos $A=\kappa_\infty$ y $B=E_a/K_B$.

La versión modificada de la ecuación VTF quedaría de la siguiente manera:

$$\kappa = \kappa_\infty \exp \left[-\frac{E_a}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (5.14)$$

Y con esta ecuación es con la que vamos a realizar los ajustes. Además de los parámetros previamente descritos, incluimos la desviación estándar en %, s%, definida como

$$s\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\kappa_{cal} - \kappa_{exp} / \kappa_{exp})^2}{N-1}} \quad (5.15)$$

Donde κ_{cal} es el valor de la conductividad eléctrica a una temperatura determinada obtenida por el mejor ajuste según la ecuación 5.14, κ_{exp} es la conductividad obtenida experimentalmente a esa temperatura y N es el número de puntos medidos. Consideramos que el mejor ajuste es el que minimiza la ecuación 5.15, ya que al haber variaciones de 2 órdenes de magnitud en los valores evitamos que la desviación de los valores más altos tengan excesiva influencia sobre los valores de conductividad a baja temperatura. El hecho mas interesante observado en nuestras representaciones $\kappa(T)$ es la aparición de un ciclo de histéresis cerca de la temperatura de fusión. Algunas transiciones de fase similares han sido observadas en otros LIs por otros autores [MacFarlane 2000, Ito 2000] y esta relacionado con la aparición del líquido sobreenfriado por debajo de su punto de fusión [Vila,2012].

5.3.1 Conductividad eléctrica $C_n\text{MIM-BF}_4$

Si analizamos los resultados de conductividad eléctrica para la familia de los $C_n\text{MIM-BF}_4$ en estado líquido y los representamos en escala lineal frente a la temperatura (en esta representación obviaremos las transiciones de fase que se producen en los diferentes líquidos para simplificar el resultado gráfico) nos encontramos con los siguientes resultados

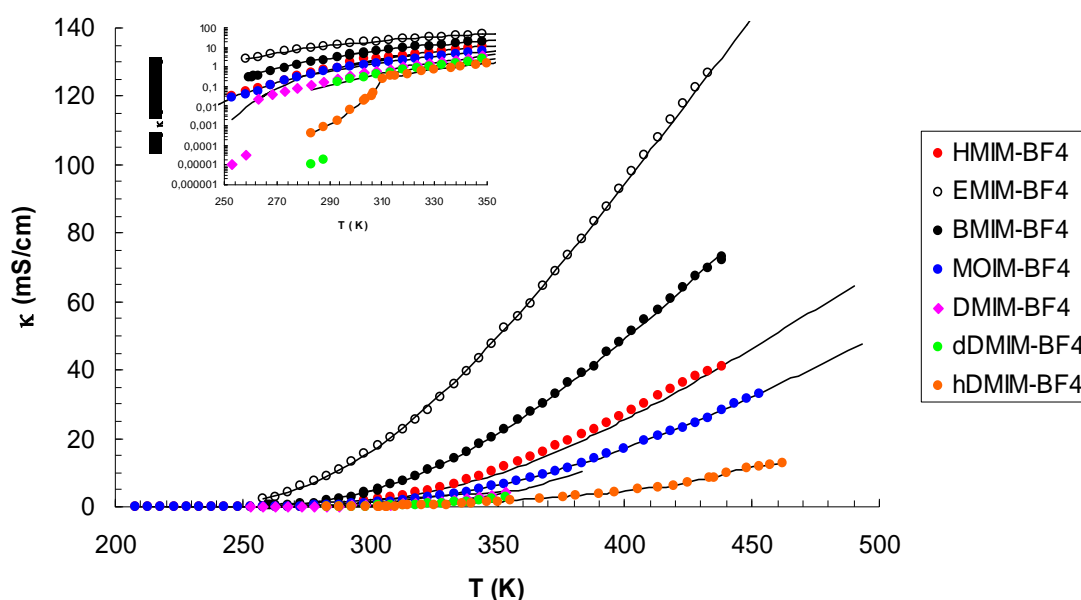


Fig. 5.8. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $C_n\text{MIM-BF}_4$ frente a la temperatura en escala lineal. Las líneas continuas representan el ajuste VTF de cada uno de los compuestos.

En la figura 5.8 se puede observar claramente la evolución de κ a distintas temperaturas modificando tan solo el sustituyente alquílico del catión y manteniendo constante el anión BF_4^- . Tal y como podemos ver la influencia de la longitud de la cadena alquílica se hace evidente, ya que a medida que esta disminuye aumenta el valor de la conductividad eléctrica, κ , del líquido iónico. Todas las curvas tienen un crecimiento exponencial en función de la temperatura pero la pendiente se hace menor cuanto mayor es la longitud de la cadena del sustituyente alquílico. Para observar con más claridad este efecto mostramos los valores de la conductividad (Tabla 5.4) a diferentes temperaturas de todos los compuestos aquí representados e incluimos una gráfica a 298 K donde se representan los valores de conductividad eléctrica para cada uno de los compuestos.

Tabla 5.4. Valores de la conductividad eléctrica, κ , a diferentes temperaturas para la familia de los $C_n\text{MIM-BF}_4$.

T(K)	κ (mS/cm)						
	EMIM- BF_4	BMIM- BF_4	HMIM- BF_4	MOIM- BF_4	DMIM- BF_4	dDMIM- BF_4	hDMIM- BF_4
273,1	7,02	0,834	0,1786	0,1923	0,0578	-	-
298,1	16,19	3,68	1,172	1,084	0,349	0,226	0,00677
313,1	22,8	7,63	2,47	1,861	0,783	0,52	0,32
323,1	28,5	10,61	3,9	2,62	1,235	0,87	0,568
333,1	35,6	14,13	6,72	3,8	1,892	1,313	0,705
343,1	43,5	18,29	9,06	5,17	2,85	1,953	1,283
353,1	52,2	22,8	11,7	6,77	4,09	2,8	1,464
363,1	59,5	27,6	14,7	8,67	-	-	2,47
373,1	69	33,2	17,72	10,2	-	-	3,01
383,1	78,3	39	21	12,74	-	-	3,31
393,1	87,7	45,1	24,6	15,43	-	-	3,91
403,1	97,9	51,4	28,3	19,14	-	-	5,22
413,1	107,9	57,7	32,4	22	-	-	5,75
423,1	117,8	64,3	36,1	24,6	-	-	7,25
433,1	126,8	69,6	39,7	28,3	-	-	8,47

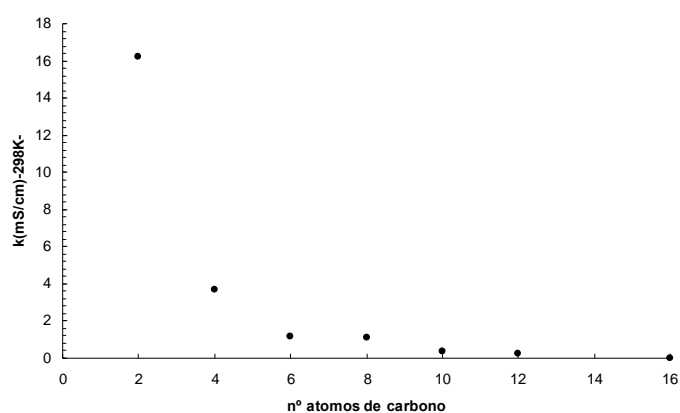


Fig. 5.9. Representación gráfica de la conductividad eléctrica a 298K frente al número de átomos de carbono del radical sustituyente del catión.

En la fig. 5.9 se puede apreciar claramente la influencia de la longitud de la cadena alquílica del catión en la conductividad eléctrica y vemos que, a medida que disminuye el número de átomos de carbono, aumenta la conductividad eléctrica de forma exponencial.

Todas estas curvas han sido ajustadas mediante una curva semifenomenológica de tipo Vogel-Taman-Fulcher.

$$\kappa = \kappa_{\infty} \exp \left[- \frac{E_a}{K_B(T - T_0)} \right] \quad (5.14)$$

Los valores que obtenemos para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para los $C_n\text{MIM-BF}_4$.

$C_n\text{MIM-BF}_4$	n	$\kappa_{\infty}(\text{S m}^{-1})$	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
EMIM-BF ₄	2	135,4	58	149	1,00
BMIM-BF ₄	4	82,4	54	180	1,14
HMIM-BF ₄	6	58,2	57	189	2,06
MOIM-BF ₄	8	78,6	80	159	2,53
DMIM-BF ₄	10	126	95	165	3,30
dDMIM-BF ₄	12	77	85	178	1,60
hDMIM-BF ₄	16	27	74	186	5,20

Si comparamos los valores obtenidos para κ_{∞} parece haber una tendencia (aunque no se cumple en todos los casos) a aumentar a medida que el tamaño del catión disminuye, lo cual es acorde con los valores obtenidos experimentalmente.

Respecto a los valores obtenidos para la energía de activación también se observa una tendencia a aumentar a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica. Si nos fijamos en los valores de E_a para los dos últimos líquidos iónicos (DMIM-BF₄ y hDMIM-BF₄) parece que los valores se mantienen, o incluso, disminuyen ligeramente. A la vista de estos resultados no parece posible extraer ninguna conclusión que relacione el tamaño de la cadena lateral sustituyente y la energía de activación. Los valores obtenidos para la temperatura de Vogel no parecen mostrar ninguna tendencia clara.

El ajuste Vogel-Tamman-Fulcher es en realidad una curva bastante “flexible” y nos permite ajustar bastante bien los datos experimentales aunque haya variaciones en los parámetros a calcular, por lo que los valores obtenidos pueden diferir según el ajuste

y son de carácter orientativo. Dependiendo del parámetro que queramos minimizar los valores ajustados van a variar su valor sin afectar la calidad del ajuste.

Según el modelo de pseudorred propuesto, el mecanismo de conducción eléctrica es debido al salto iónico (ion hopping) a huecos libres de la red. En este caso la movilidad iónica del anión sería siempre la misma ya que permanece invariable y la movilidad del catión es la que varía al modificar la longitud de la cadena alquílica del catión. Al ser un compuesto puramente iónico la conducción eléctrica se debe tanto al catión como al anión, pero los coeficientes de difusión de ambos iones dependen del entorno que los rodea y estos coeficientes pueden ser diferentes para un mismo ión en un líquido iónico u otro [Méndez Morales, **2011**].

A continuación comparamos los datos medidos experimentalmente por nosotros con los encontrados en la literatura. [Nishida, **2003**; Yu, **2009**; Stoppa, **2010**; Schreiner, **2010**, Nikitina, **2012**; Kanakubo, **2007**]. No hemos encontrado en la bibliografía datos de conductividad eléctrica en función de la temperatura para el DMIM-BF₄, dDMIM-BF₄ y hDMIM-BF₄.

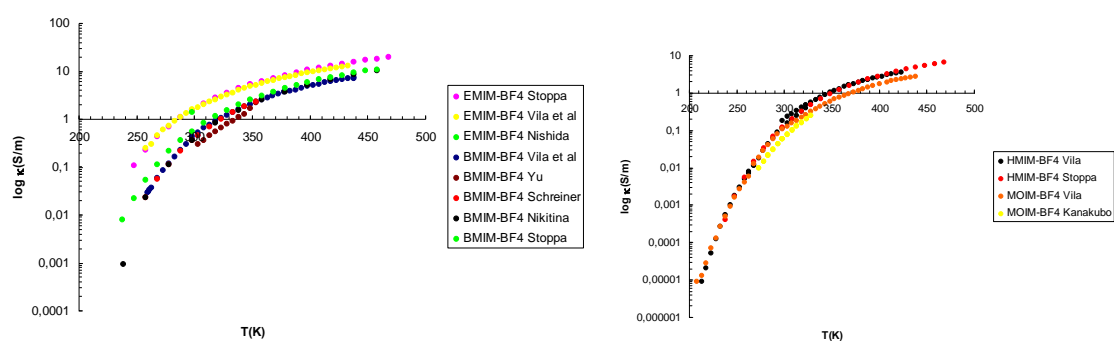


Fig. 5.10. Comparación de resultados experimentales con los obtenidos a través de la bibliografía.

Como se puede ver en la figura **5.10** los valores obtenidos por los diferentes autores son muy similares entre si. Las diferencias que se aprecian entre las diferentes medidas no son significativas y se incluyen dentro del error experimental del equipo y de la pureza de las distintas muestras utilizadas para análisis.

5.3.2. Conductividad eléctrica $C_n\text{MIM-PF}_6$.

Como en el caso anterior medimos la κ en función de la temperatura para una familia de líquidos iónicos en los que mantenemos invariable el anión (PF_6^-) y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente para el catión (1-R-3-metilimidazolio). A simple vista podemos observar en la figura 5.14 que a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica sustituyente disminuye la conductividad eléctrica del líquido iónico.

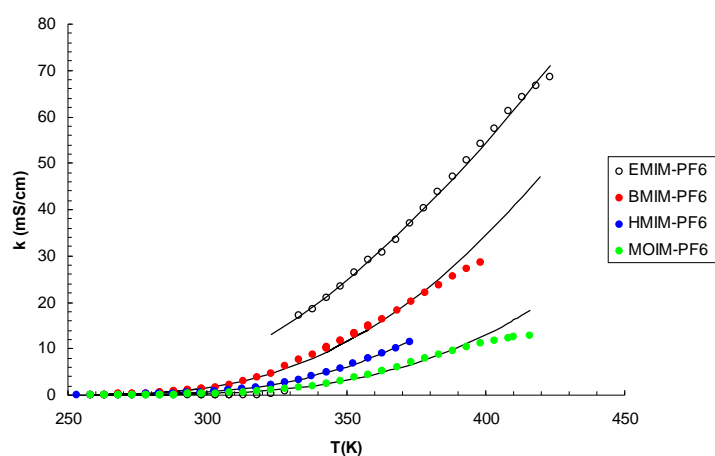


Fig. 5.11. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $C_n\text{MIM-PF}_6$ frente a la temperatura en escala lineal.

Estos mismos datos podemos representarlos en escala logarítmica para apreciar con mayor claridad la tendencia de la conductividad eléctrica a disminuir a medida que aumenta el tamaño del catión. Las líneas continuas representan los ajustes VTF para cada uno de los líquidos iónicos. En estos ajustes puede verse que pierden precisión a medida que se avanza hacia altas temperaturas. Consideramos que este hecho puede ser debido a dos factores:

1. A altas temperaturas comienza la degradación de la muestra y esta cambia sus propiedades.
2. El calibrado del electrodo de medida se realiza a 25°C, por lo que a medida que nos alejamos de esta temperatura las medidas pierden precisión.

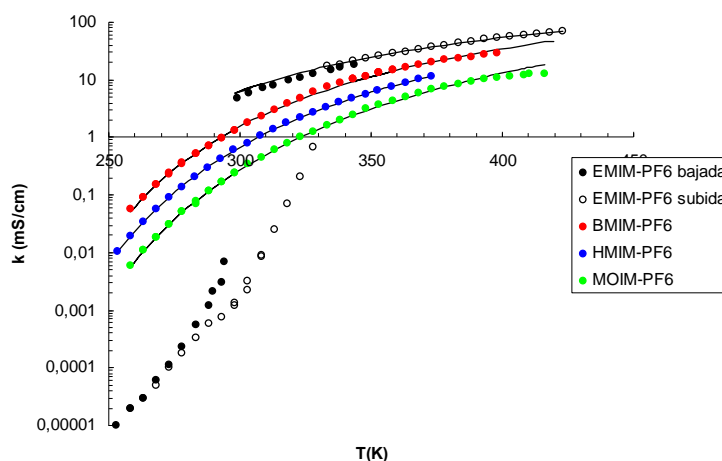


Fig. 5.12. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $C_n\text{MIM-PF}_6$ frente a la temperatura en escala logarítmica.

Al igual que en el caso anterior se puede observar que para un mismo anión (PF_6^-) al disminuir el tamaño del catión la conductividad eléctrica del líquido iónico aumenta de manera exponencial, tal y como podemos ver en la gráfica 5.13.

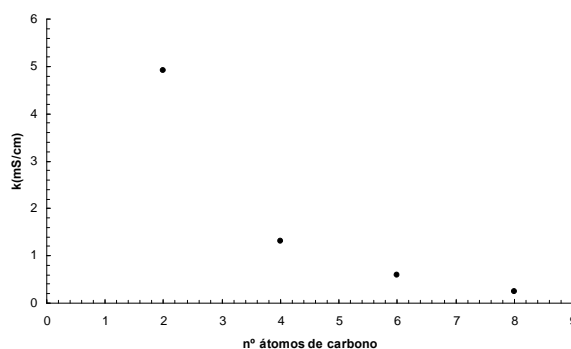


Fig. 5.13. Representación gráfica de la conductividad eléctrica a 298K frente al número de átomos de carbono del radical sustituyente del catión.

Las curvas presentadas en las figuras 5.11 y 5.12 han sido ajustadas mediante la ecuación de ajuste 5.14 previamente descrita y podemos obtener diferentes parámetros físicos que se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para los $C_n\text{MIM-PF}_6$.

$C_n\text{MIM-PF}_6$	n	$\kappa_\infty (\text{mS cm}^{-1})$	$E_a (\text{meV})$	$T_0 (\text{K})$	s%
EMIM- PF_6	2	1193	64,96	155,69	0,21
BMIM- PF_6	4	1802	77,61	172,22	6,66
HMIM- PF_6	6	2648	98,62	161,53	1,54
MOIM- PF_6	8	3184	115,01	157,26	4,10

Fijándonos en los valores teóricos obtenidos para la conductividad a temperatura infinita, κ_{∞} , se observa que este valor crece a medida que lo hace la cadena alquílica sustituyente del catión. Este resultado no deja de ser sorprendente porque los resultados obtenidos nos muestran que la conductividad eléctrica de este grupo de líquidos iónicos se hace menor a medida que la cadena alquílica crece en el rango de temperatura estudiado y debe ser un artefacto del ajuste.

Comparando los valores obtenidos para E_a parece haber una tendencia a aumentar a medida que el tamaño del catión aumenta, lo cual es acorde con el modelo de conducción por salto iónico, a mayor longitud de la cadena alquílica la celda unidad será mayor, y por tanto la energía necesaria para el salto iónico debe ser mayor.

Los valores que se obtienen a través de los ajustes teóricos para la temperatura T_0 , oscilan entre los 150 K y 170 K y no parecen guardar ningún tipo de relación con el tamaño de la cadena alquílica.

En la figura 5.14 realizamos una comparación entre los valores experimentales obtenidos en nuestro laboratorio y los valores obtenidos por diferentes autores para estos compuestos [Tokuda, 2006; Kakanubo 2007; Yu, 2009; Zech, 2010; Li, 2011; Chaudary, 2012]. No hemos encontrado bibliografía para la conductividad eléctrica del EMIM-PF₆ en función de la temperatura.

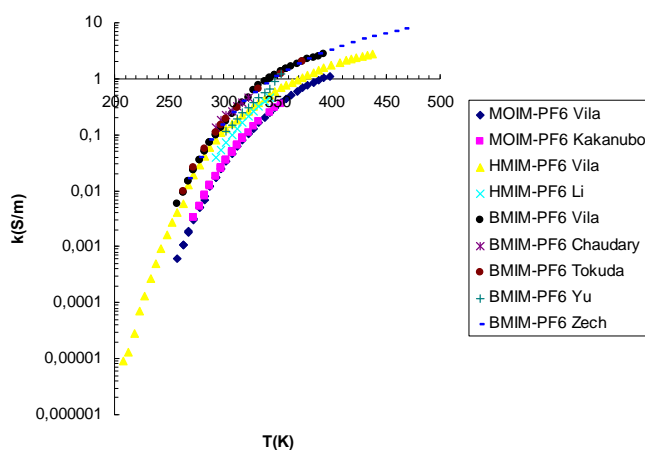


Fig. 5.14. Comparación entre los valores experimentales obtenidos y otros publicados por diferentes autores.

Al igual que en el caso anterior se puede ver que los valores obtenidos por los diferentes autores son muy similares entre sí. Las diferencias que se aprecian entre las diferentes medidas no son significativas y se incluyen dentro del error experimental de la medida y la pureza de los compuestos.

5.3.3. EMIM- C_nS

Si analizamos los resultados de conductividad eléctrica para la familia de los EMIM- C_nS y los representamos en escala logarítmica y lineal frente a la temperatura nos encontramos con los resultados mostrados en las figuras 5.15 y 5.16. respectivamente.

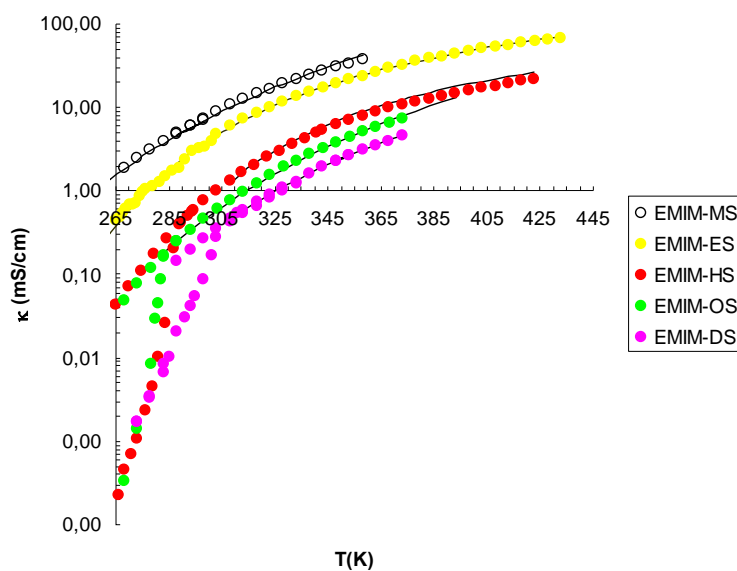


Fig. 5.15. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia EMIM- C_nS frente a la temperatura en escala logarítmica.

Para obtener otra vista de los resultados, representamos estos mismos datos en escala lineal

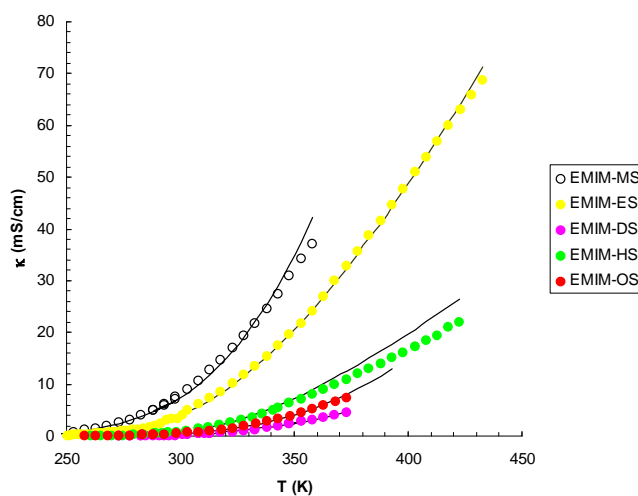


Fig. 5.16. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia EMIM- C_nS frente a la temperatura en escala lineal.

A simple vista podemos observar que para un catión común, el 1-etil-3-metilimidazolio, el tamaño del anión se antoja decisivo para la conductividad eléctrica del líquido. A medida que el tamaño del anión aumenta (MS<ES<BS<HS<OS) se observa que la conductividad eléctrica disminuye tal y como podemos ver en la figura 5.17.

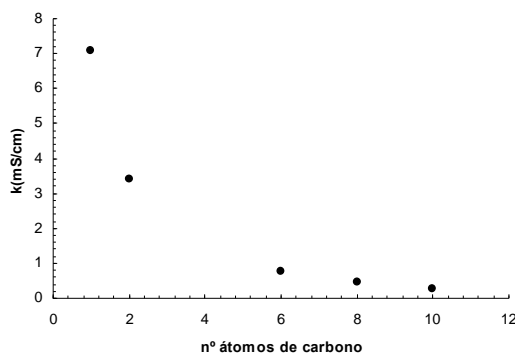


Fig. 5.17. Representación gráfica de la conductividad eléctrica a 298K frente al número de átomos de carbono del radical sustituyente del catión.

Este resultado es coherente con la mayor movilidad de los aniones más pequeños que permiten un mayor movimiento de cargas debido a su reducido tamaño.

Ajustamos los datos experimentales obtenidos mediante Vogel-Tamman-Fulcher y los valores que obtenemos para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para los EMIM-CnS

EMIM-CnS	n	κ_{∞} (mS.cm ⁻¹)	E_a (eV)	T_0 (K)	s%
EMIM-MS	1	27203,48	0,15	83,36	8.0
EMIM-ES	2	830,51	0,05	186,20	4.75
EMIM-HS	6	382,79	0,05	195,73	4,56
EMIM-OS	8	949,71	0,09	168,53	1,08
EMIM-DS	10	1455,52	0,11	146,91	1,83

Si comparamos los valores obtenidos para κ_{∞} no parecen mostrar ninguna tendencia, ya que desde el EMIM-MS (es el valor más alto de la serie) hasta el EMIM-HS la conductividad eléctrica a temperatura infinita desciende pero en el EMIM-OS y EMIM-DS aumenta al aumentar el tamaño del anión.

Respecto a los valores de E_a sucede más o menos lo mismo que en el caso de κ_{∞} , el valor más alto es el del anión más pequeño pero a partir del EMIM-OS parece que los valores de la energía de activación vuelven a crecer.

Finalmente, en los valores teóricos de T_0 que se obtienen a partir de los ajustes VTF destaca el valor del EMIM-MS, que es 60 grados Kelvin menor que el siguiente más próximo. Tampoco parece haber relación entre el tamaño del anión y estos valores.

No hemos encontrado ninguna referencia bibliográfica para la conductividad eléctrica en función de la temperatura para esta familia de compuestos.

5.3.4 EMIM- Halogenados.

Se observa que dentro del grupo de los halógenos falta el flúor como anión, ello es debido a que, en la actualidad, aún no es posible sintetizar de manera económica a nivel comercial este compuesto. Representamos en una sola gráfica los resultados obtenidos para los compuestos halogenados.

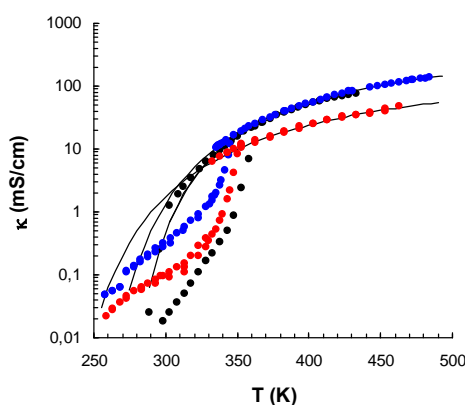


Fig. 5.18. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia EMIM-halogenados frente a la temperatura en escala logarítmica.

En la figura 5.18 podemos observar los resultados obtenidos para todos los compuestos EMIM-halogenados y sus respectivos ajustes VTF. Ahora representamos estos mismos datos en escala lineal para poder observar con mayor facilidad sus diferencias.

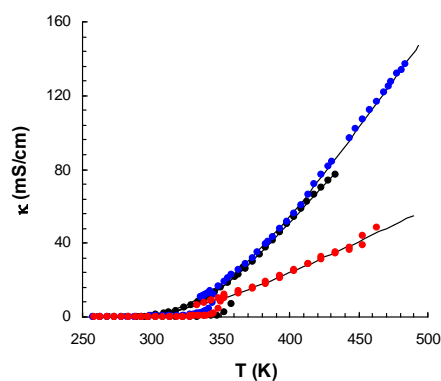


Fig. 5.19. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia EMIM-halogenados frente a la temperatura en escala lineal.

Según esta gráfica parece desprenderse que el tamaño del anión, muy sencillo en este caso, influye en la conductividad eléctrica del líquido iónico. El tamaño del anión es un parámetro fundamental a la hora de determinar su conductividad eléctrica ya que a menor tamaño, mayor va a ser su movilidad y por tanto su conductividad eléctrica. Puede observarse en la gráfica que en algún caso parece haber cierta igualdad entre el EMIM-Cl y EMIM-Br, que son los dos aniones más pequeños, pero en todo caso, podemos distinguir perfectamente que para el EMIM-I (el anión de mayor tamaño con diferencia) la conductividad eléctrica es sensiblemente menor.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los ajustes VTF realizados a las curvas obtenidas para la conductividad eléctrica de estos compuestos.

Tabla 5.8. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para los EMIM-halogenados.

EMIM-X	$\kappa_{\infty}(\text{S m}^{-1})$	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
EMIM-Cl	54	45	229	2.0
EMIM-Br	97	47	218	1.0
EMIM-I	36.5	48	194	4.0

Según los valores que se observan en la tabla **5.8** para la conductividad específica a dilución infinita no podemos sacar demasiadas conclusiones ya que su variación es demasiado grande y no parece estar relacionada con el tamaño del anión. La energía de activación en los 4 casos estudiados es muy similar pero si que parece que aumenta a medida que lo hace el tamaño del anión. La variación de la temperatura de Vogel también parece estar relacionada con el tamaño del anión ya que a medida que este último aumenta T_0 disminuye.

En este grupo de líquidos iónicos se puede observar la aparición de ciclos de histéresis térmica próximos a la temperatura de fusión de cada líquido iónico. Es importante destacar que este ciclo de histéresis no aparece en muchos otros compuestos estudiados (BMIM-BF₄, HMIM-BF₄, MOIM-BF₄, BMIM-PF₆, EMIM-ES...). Los ciclos de histéresis están relacionados con la energía absorbida o disipada durante la transición de fase. Este ciclo de histéresis aparece cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de fusión pero la conductividad eléctrica del líquido iónico va a seguir el mismo comportamiento VTF que en estado líquido durante algunos grados (desde 10 a 60 grados Kelvin dependiendo del compuesto). A continuación, si seguimos bajando la temperatura y esperamos tiempo suficiente (30 min aprox), la conductividad

eléctrica exhibe una caída brusca a la temperatura llamada “temperatura de solidificación, T_s ” reduciendo el valor de κ uno o más órdenes magnitud al solidificarse el líquido iónico. Esta temperatura de solidificación nos marca el punto en el que el líquido iónico cambia de un estado líquido superenfriado donde los iones se encuentran ordenados en una pseudorred para después alcanzar el estado sólido. Los valores de las diferentes T_s obtenidas se muestran en la tabla 5.9, aunque no coinciden con los valores publicados para la temperatura de congelación (freezing temperature) en la literatura [Zhang, 2009; W. Xu 2003] que también son incluidos en esta tabla, aunque pensamos que los valores deben de estar cercanos porque por observación directa se puede ver que la muestra se vuelve sólida a la temperatura definida en este trabajo como T_s .

Tabla 5.9. Temperatura de fusión, T_m ; proveniente de las medidas experimentales y de la literatura. Temperatura de congelación, T_f , extraído de la literatura y temperatura de solidificación, T_s , temperatura experimental a la que la conductividad eléctrica pierde su comportamiento líquido VTF.

	T_m (K)	T_m (K)lit	T_s (K)	T_f (K) lit
EMIM-Cl	360	353-362	285	306
EMIM-Br	345	338-352	334	303
EMIM-I	350	351-352	330	312

Por debajo de la temperatura de solidificación, T_s , el valor de la conductividad eléctrica disminuye con la temperatura pero no sigue un comportamiento VTF. Desde la temperatura más baja alcanzada en cada caso calentamos lentamente y el valor de la conductividad eléctrica se incrementa de forma más lenta que al descender la temperatura pero al llegar a la temperatura de melting los valores registrados se reproducen y vuelve a comportarse como un líquido (comportamiento VTF). Este fenómeno de líquido sobrenfriado es en realidad un estado metaestable que con perturbaciones físicas (agitación) puede alterarse. Para observar este fenómeno en detalle recuperamos las figuras mostradas en el apartado 4.

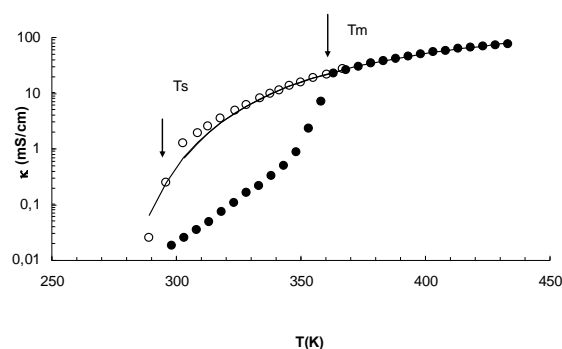


Figura 4.36: Conductividad eléctrica del EMIM-Cl frente a la temperatura.

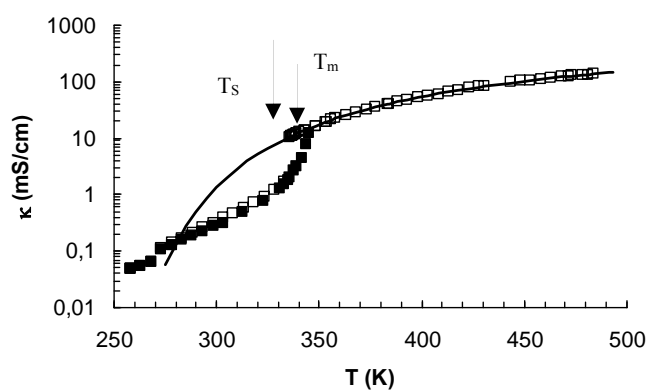


Figura 4.37: Conductividad eléctrica del EMIM-Br frente a la temperatura.

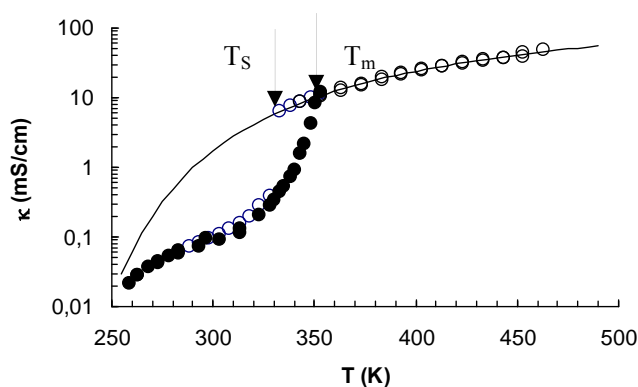


Figura 4.38: Conductividad eléctrica del EMIM-I frente a la temperatura.

Debido a que muchos de los compuestos estudiados no presentan esta histéresis pensamos que puede depender del carácter cristalino de cada uno de los compuestos [J. Vila, 2012].

Comparando el comportamiento de $\kappa(T)$ para estos tres líquidos iónicos con diferentes aniones halogenados, se puede observar que a medida que aumenta el tamaño del anión la caída del valor de la conductividad por debajo de T_s se hace mayor y

además en estado líquido vemos que el valor de la κ disminuye al aumentar el tamaño del anión.

En el presente caso, debido a la probable formación de una pseudorred en el líquido iónico puro, implica un mecanismo de conducción eléctrica de saltos [L.M. Varela, **2010**] y la explicación puede ser que a mayor tamaño del anión significa que su energía de activación, E_a , va a ser mayor para saltar a un hueco libre, y la probabilidad de salto disminuye con el tamaño del anión. Esta hipótesis estaría de acuerdo con los valores obtenidos por el ajuste VTF mostrados en la tabla **5.7**.

No hemos encontrado referencias bibliográficas para la conductividad eléctrica en función de la temperatura para esta familia de compuestos.

5.3.5. *EMIM-Tosilato*

Dentro de la familia de líquidos iónicos basados en el catión 1-etil-3-metilimidazolio, medimos la conductividad eléctrica de este catión junto con un anión de mayor tamaño, el tosilato, también conocido como p-toluenosulfonato ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$).

Viendo la figura **4.43** del apartado anterior podemos observar que en este compuesto vuelve a producirse el efecto de la histéresis térmica comentado anteriormente. Los círculos blancos representan la conductividad eléctrica a medida que bajamos la temperatura y los círculos negros representan la conductividad eléctrica del líquido iónico a medida que subimos la temperatura. A 330 K vemos que es donde se juntan ambas representaciones y esa sería su temperatura de fusión obtenida a través de la medida de la conductividad eléctrica. Para poder apreciarlo con claridad se representa en escala logarítmica la conductividad eléctrica frente a la temperatura y en la parte derecha de la gráfica realizamos una ampliación del intervalo de temperaturas próximo a la temperatura de fusión en el que podemos apreciar con mayor detalle la curvatura de la histéresis (esta representación se realiza en escala lineal frente a la temperatura). La temperatura de solidificación estaría en torno a los 263 K.

La curva del EMIM-TS en estado líquido (círculos blancos) ha sido ajustada mediante VTF y el resultado de sus parámetros de ajuste son los siguientes:

Tabla 5.10. Resultados del mejor ajuste VTF realizado para el EMIM-Ts.

LI	κ_∞ (mS/cm)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
EMIM-TS	586	50	222	6,37

No hemos encontrado referencias bibliográficas para la conductividad eléctrica en función de la temperatura para este compuesto.

5.3.6. $C_n\text{MIM-I} + \text{I}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

En esta serie de compuestos medimos su conductividad eléctrica con vistas a una posible utilización como electrolitos en placas solares DSSC. Este trabajo se realiza en colaboración con la empresa SolarPrint y es por ello que en este caso las medidas que se realizan no son de líquidos iónicos puros sino de mezclas con yodo y etanol.

En esta familia de elementos ternarios mantenemos invariable el anión y modificamos solamente el catión para estudiar su posible influencia. A diferencia de otros compuestos, en estos casos, hemos comprobado experimentalmente, en el laboratorio que su conductividad eléctrica, κ , mejora sustancialmente si mantenemos una relación de EMIM-I frente a I_2 de 1.67 en fracción molar. Si además añadimos etanol (50% en peso) para diluir la disolución optimizamos los resultados para la conductividad eléctrica. Estos líquidos iónicos no son solubles en agua y por ello diluimos con etanol. Debido a la presencia de etanol el rango de temperaturas estudiado es inferior y no superamos los 330 grados Kelvin ya que a temperaturas superiores tenemos riesgo de evaporación del disolvente. Hay que tener en cuenta que el etanol es un disolvente inflamable y los riesgos que eso conlleva. Los resultados que se presentan a continuación son para disoluciones preparadas siguiendo las condiciones anteriormente descritas.

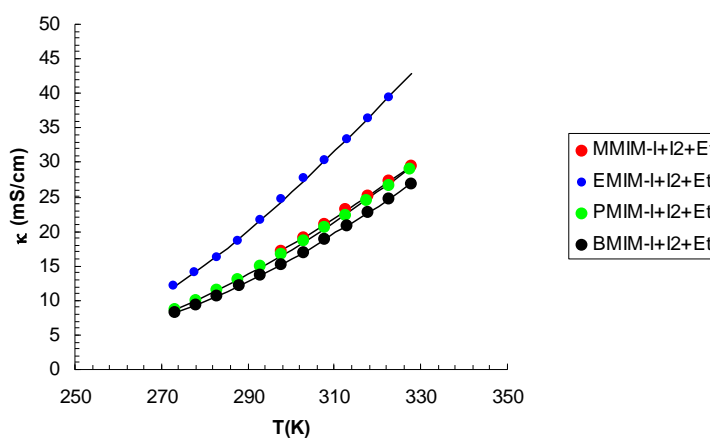


Fig. 5.20. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $C_n\text{MIM-I} + \text{I}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ frente a la temperatura en escala lineal.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los ajustes VTF realizados a las curvas obtenidas para la conductividad eléctrica de estos compuestos.

Tabla 5.11. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para los $CnMIM-I + I_2 + \text{etanol}$.

EMIM-X	κ_{∞} (mS/cm)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
MMIM- $I + I_2$	1271,30	77.8	87,63	0,28
EMIM- $I + I_2$	673,13	41.1	154,05	1.10
PMIM- $I + I_2$	1289,03	73.4	102,55	0,91
BMIM- $I + I_2$	1277,60	76.5	97,62	0,33

Pese a que la calidad de los ajustes es muy buena (en ningún caso la desviación estándar alcanza el 1.5%) no observamos un patrón claro relacionado con el tamaño de la longitud de la cadena alquílica sustituyente en el catión, ya que los valores teóricos obtenidos no parecen seguir ninguna tendencia.

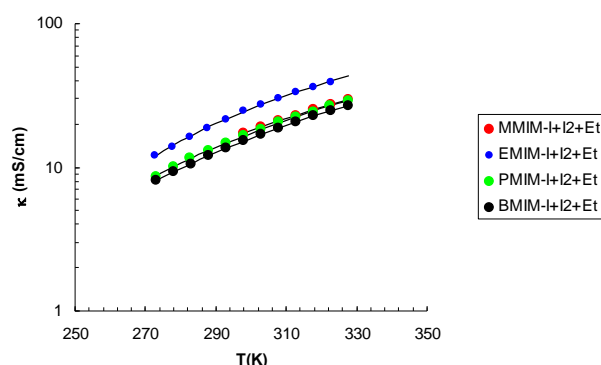


Fig. 5.21. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $CnMIM-I + I_2 + CH_3CH_2OH$ frente a la temperatura en escala logarítmica.

La conductividad eléctrica de esta familia de líquidos iónicos no es demasiado elevada por lo que los hemos diluido al 50% en peso con etanol y obtenemos unas conductividades eléctricas notablemente superiores. Como se comentó previamente en la introducción, por definición, en los LI el tamaño del catión es sensiblemente superior al del anión por lo que estas modificaciones en su tamaño deberían ser relativamente menos importantes, ya que las variaciones en su movilidad deben ser menos significativas. Analizando los resultados experimentales obtenidos se confirma este hecho, ya que se puede observar que el valor de la conductividad eléctrica en los cuatro líquidos estudiados es muy similar y apenas presenta variaciones. Cuando los sustituyentes son el grupo etilo y el dimetilo (los dos de menor tamaño) obtenemos las conductividades más altas y estas descienden muy ligeramente cuando el grupo sustituyente aumenta ligeramente de tamaño (propil y butil). Esto nos lleva a pensar que

la variación de tamaño en el catión afecta en menor medida a la conductividad eléctrica que la variación en el anión ya que sus variaciones son mínimas y en algún caso de los estudiados prácticamente inapreciables ya que pueden estar incluidos en el error experimental del equipo.

Por último podemos realizar una comparación de la conductividad eléctrica de estos compuestos con dos electrolitos comerciales actualmente en uso en placas DSSC. Los resultados se muestran en la siguiente figura 5.22:

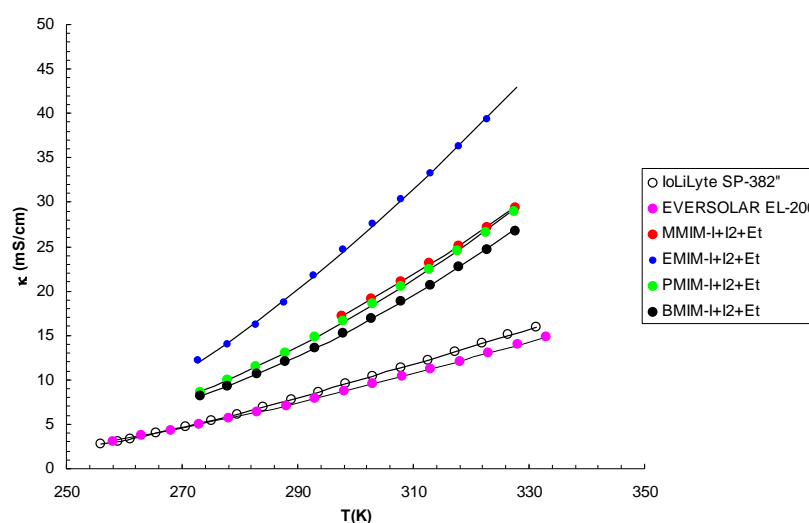


Fig. 5.22. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia $C_n\text{MIM-I} + \text{I}_2$ y 2 electrolitos comerciales frente a la temperatura.

En la gráfica se puede ver que la conductividad eléctrica obtenida por nuestros compuestos es claramente superior a la de los electrolitos comerciales en todos los casos y en todos los rangos de temperatura, llegando en algunos casos a doblar sus resultados. Antes de poder usarlos en la práctica deben verificarse otras propiedades como el ángulo de contacto del líquido sobre la placa, ventana electroquímica... que no son objeto de estudio en el presente trabajo.

5.3.7 Piridinos.

Dentro de esta familia de líquidos iónicos tan solo disponemos de los resultados de 2 compuestos: BMPY-BF₄ y EMPY-ES. Los resultados para la conductividad eléctrica de los líquidos iónicos basados en el catión piridinio son:

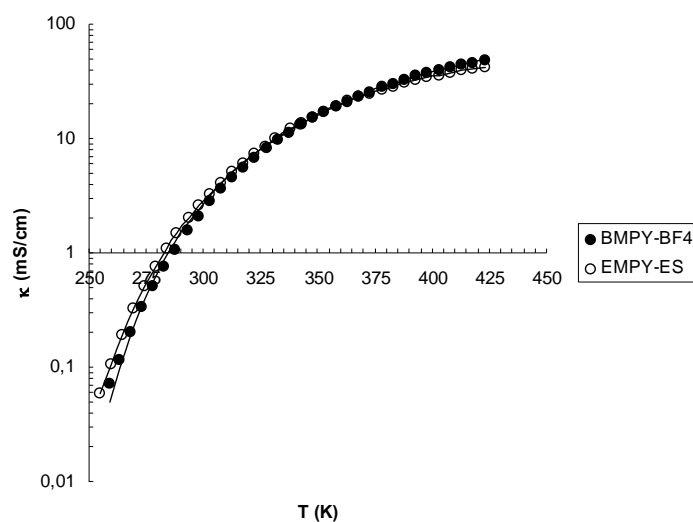


Fig. 5.23. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia de los piridinius frente a la temperatura en escala logarítmica.

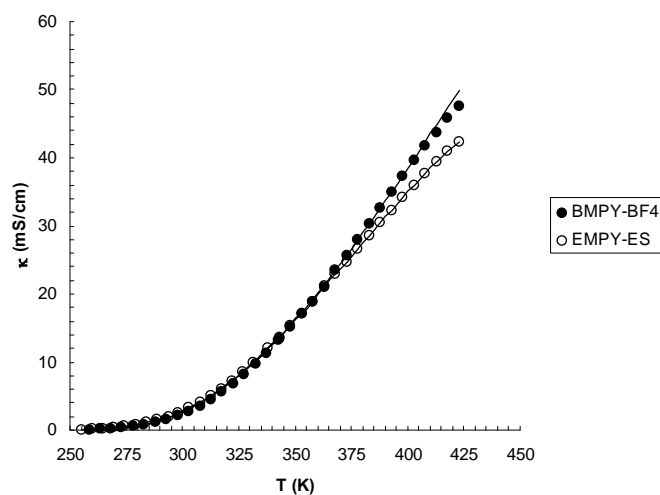


Fig. 5.24. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia de los piridinius frente a la temperatura en escala lineal.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los ajustes VTF realizados a las curvas obtenidas para la conductividad eléctrica de estos compuestos.

Tabla 5.12. Resultados de los ajustes VTF realizados de manera conjunta para la familia de los piridinius.

LI	κ_{∞} (mS/cm)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
EMPY-ES	451	44.2	198,39	3,88
BMPY-BF ₄	1055	57.2	190	6,01

En ambos casos los valores de conductividad eléctrica son bastante similares pero no disponemos de datos suficientes para realizar un análisis comparativo ya que tanto el anión como el catión son diferentes en los dos casos. Lo que si se puede observar es que la conductividad eléctrica que presentan ambos compuestos es de valor

medio, ya que, por ejemplo, a una misma temperatura superan a los $C_nMIM-BF_4$ de cadena larga pero sus valores son sensiblemente inferiores a los compuestos de cadena corta. Si realizamos la comparación entre el EMPY-ES y el EMIM-ES (tan solo variamos el catión cambiando el 1-etil-3-metilpiridinio por el 1-etil-3-metilimidazolio), se puede observar que la conductividad eléctrica del líquido iónico con el catión imidazolio es mayor, y esta diferencia se hace mayor a medida que la temperatura se va incrementando.

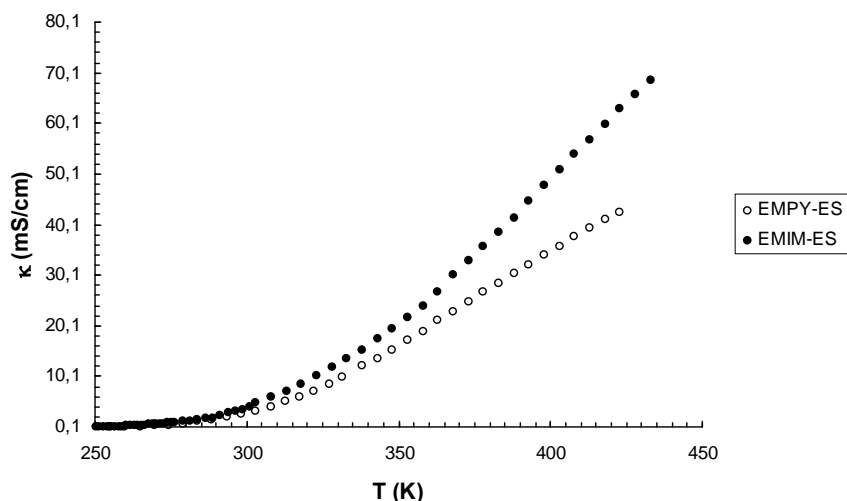


Fig. 5.25. Comparación de la conductividad eléctrica del catión imidazolio frente al piridinio con el ión etilsulfato como anión.

Si comparamos el BMIM- BF_4 con el BMPY- BF_4 (cambiamos de nuevo el catión imidazolio por el piridinio) se observa que aunque los valores de conductividad son parejos en todo el rango de temperaturas la conductividad eléctrica del líquido iónico formado por el catión imidazolio es ligeramente superior.

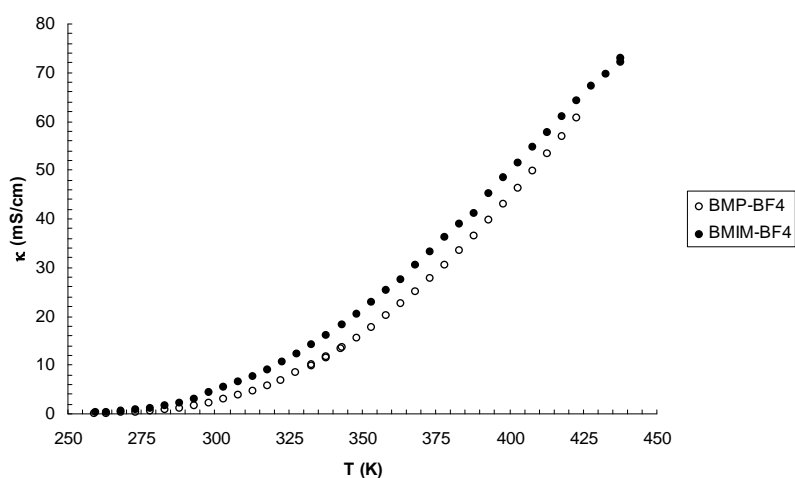


Fig. 5.26. Comparación de la conductividad eléctrica del catión imidazolio frente al piridinio con el ión tetrafluoroborato como anión.

Teniendo en cuenta los resultados de ambos compuestos tan solo podemos concluir que no se producen grandes variaciones en la conductividad eléctrica en líquidos iónicos por la sustitución del catión imidazolio por el piridinio.

A continuación se comparan los valores obtenidos experimentalmente con otros resultados publicados [García-Mardones, **2013**]. No hemos encontrado datos en la bibliografía de conductividad eléctrica frente a la temperatura para el EMPY-ES.

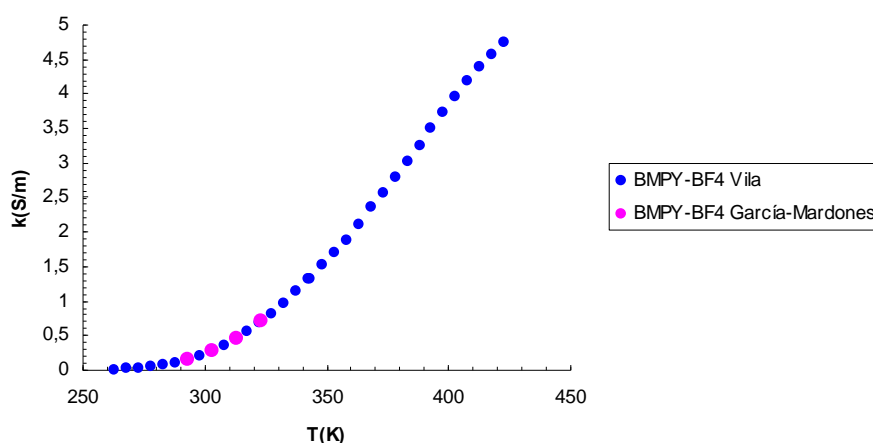


Fig. 5.27. Comparación de la conductividad eléctrica del BMPY-BF4 con los datos bibliográficos.

Puede verse en la figura **5.27** que los datos experimentales obtenidos en el laboratorio y los publicados por García-Mardones son prácticamente iguales.

5.3.8 Piperidinos.

Dentro de los líquidos iónicos basados en el catión piperidinio tan solo disponemos de una única muestra para medir por lo que en principio no podemos comparar sus propiedades. La muestra a la que medimos su conductividad eléctrica es el BMPPI-NTf₂. Los resultados obtenidos se muestran en la figura **4.46** del apartado anterior. En este compuesto se puede observar que la conductividad eléctrica que presenta es relativamente baja por lo que en principio sería una razón importante para descartarlo de cara a una posible aplicación electrolítica. Estos son los resultados del mejor de los ajustes logrados para el BMPPI-NTf₂.

Tabla 5.13. Resultados del ajustes VTF realizado en el piperidinio.

LI	κ_{∞} (S m ⁻¹)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
BMPPI-NTf ₂	429,46	56.0	189,51	5,94

No hemos encontrado datos en la bibliografía sobre la conductividad eléctrica en función de la temperatura para este líquido iónico.

5.3.9 Pirrolidinos.

Al igual que en el caso anterior tan solo disponemos un compuesto para analizar, el MPRI-NTf₂. Los resultados se muestran en la figura 5.28. En esta figura se puede apreciar que este compuesto posee histéresis térmica. Esto se debe a que a la hora de realizar la medición de la conductividad eléctrica se miden sus valores enfriando el líquido hasta -15°C y calentando hasta 150°C, a continuación dejamos enfriar el líquido y realizamos las mediciones enfriando lentamente para dar tiempo a que la temperatura se estabilice. Como comentamos anteriormente este ciclo de histéresis aparece cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de fusión (282 K) pero la conductividad eléctrica del líquido iónico va a seguir el mismo comportamiento VTF que en estado líquido durante 20 K aproximadamente. Por debajo de esta temperatura, si esperamos tiempo suficiente (30 min aprox), la conductividad eléctrica exhibe una caída brusca a la temperatura llamada “temperatura de solidificación, T_s” a la que el valor de κ se vuelve despreciable. En la tabla 5.14 se muestran los resultados del mejor de los ajustes VTF logrados para el MPRI-NTf₂.

Tabla 5.14. Resultados del ajuste VTF para el MPRI-NTf₂.

EMIM-X	κ_{∞} (S m ⁻¹)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
MPRI-NTf ₂	581,23	52.9	172,93	4,34

En este compuesto se puede observar que la conductividad eléctrica que presenta es sensiblemente superior a la del BMPPI por lo que no sería tan sencillo descartar su posible utilización de cara a una posible aplicación electrolítica.

Al igual que en el caso del piperidinio, no tenemos suficientes compuestos para realizar una comparación de resultados pero como estos compuestos tienen un anión común (NTf₂) vamos a realizar una comparativa entre ambos y un líquido iónico basado en catión imidazolio con un anión de tamaño lo más similar posible al NTf₂ (EMIM-Tosilato).

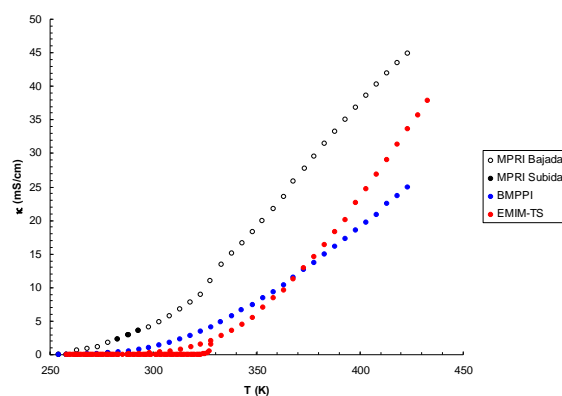


Fig. 5.28. Comparación de la conductividad eléctrica del MPRI, BMPPI y EMIM-TS frente a la temperatura en escala lineal.

En la figura **5.28** se puede ver que el compuesto de mayor conductividad es el MPRI, mientras que el EMIM-TS y el BMPPI poseen una conductividad eléctrica similar. A bajas temperaturas la conductividad del EMIM-TS es menor pero por encima de 100°C (373 K) se vuelve mayor que la de la piperidina. En presencia de aniones de tamaño similar el catión que peor resultado da es la piperidina y el mejor es la pirrolidina.

No hemos encontrado datos en la bibliografía sobre conductividad eléctrica en función de la temperatura para este compuesto.

5.3.10 Nitratos de amonio.

En estos compuestos mantenemos invariable el anión nitrato y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del amonio para poder ver si esta influye en sus propiedades eléctricas. Representamos de forma conjunta los resultados de EAN, PAN Y BAN.

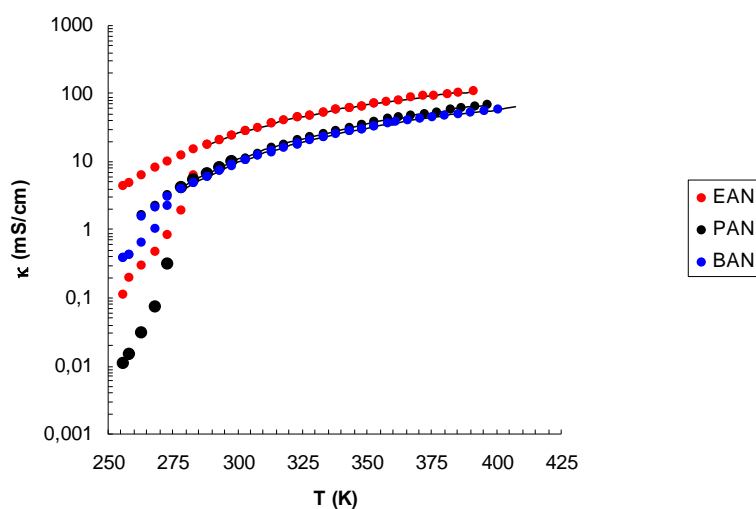


Fig. 5.29. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia de nitratos de amonio frente a la temperatura en escala logarítmica.

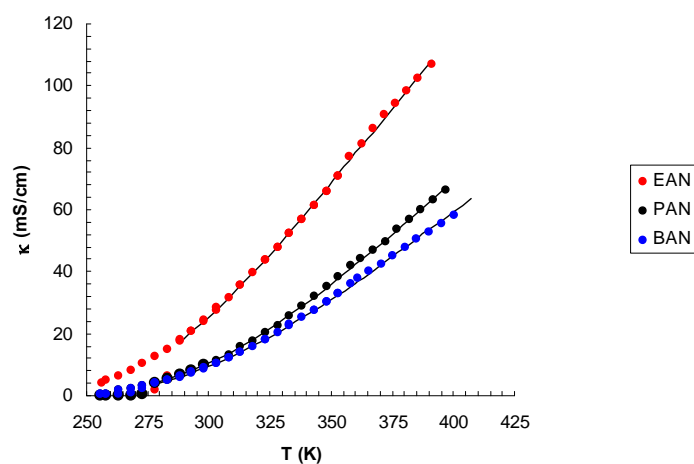


Fig. 5.30. Representación gráfica de la conductividad eléctrica de la familia de nitratos de amonio frente a la temperatura en escala lineal.

A la vista de los resultados obtenidos podemos concluir que a mayor longitud de la cadena menor conductividad eléctrica ya que en todo momento se cumple que: κ (EAN) > κ (PAN) > κ (BAN).

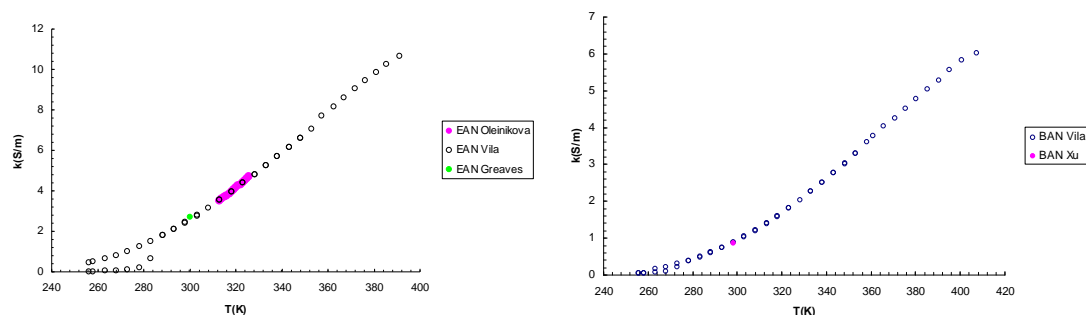
Ajustando las 3 curvas mediante Vogel-Tamman-Fulcher los parámetros de ajuste que obtenemos se muestran en la tabla 5.15:

Tabla 5.15. Resultado de los mejores ajustes VTF para EAN, PAN y BAN.

LI	κ_{∞} (mS/cm)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
EAN	669.0	32.3	185.6	1.09
PAN	624.9	41.1	183.2	1.14
BAN	522.1	40.9	181.7	1.21

Se puede ver que los 3 ajustes son muy precisos con los datos experimentales y al igual que veíamos en las gráficas los resultados que se obtienen son bastante similares en los 3 casos. La mayor conductividad a temperatura infinita es la correspondiente al sustituyente de cadena más corta (EAN) y disminuye a medida que va aumentando la longitud de la cadena sustituyente. Respecto a la energía de activación, E_a , en el EAN es la menor de la serie mientras que para el BAN y el PAN no podemos decir que hay diferencias. Las temperaturas T_0 podemos decir que son iguales en los 3 casos ya que no hay diferencias apreciables.

A continuación comparamos nuestros resultados con otros publicados en la bibliografía [Oleinikova **2002**; Greaves, **2006**; Xu, **2013**]. En el caso del PAN no disponemos de otros datos bibliográficos.

**Fig. 5.31.** Comparación de datos experimentales y bibliográficos para los nitratos de amonio.

En la figura **5.31** puede apreciarse la similitud de los datos experimentales y los datos bibliográficos encontrados.

5.3.11 OMA-NTf₂

Este es un líquido iónico de “nueva generación” (Metil-trioctil-amonio bis(trifluorometilsulfonil)imida) basado en el catión amonio al que los fabricantes otorgan un alto potencial de posibilidades en el mundo industrial por lo que decidimos testarlo para poder comparar sus propiedades con los líquidos iónicos más comunes y sacar conclusiones.

Tras ajustar los datos experimentales obtenidos de la conductividad eléctrica mediante Vogel-Tamman-Fulcher (figura 4.51 del apartado anterior) obtenemos los siguientes parámetros:

Tabla 5.16. Resultado del ajuste VTF para el OMA-NTf₂.

LI	κ_{∞} (mS/ cm)	E_a (meV)	T_0 (K)	s%
OMA-NTf ₂	997	122,55	142,19	10,05

Los valores de conductividad eléctrica del OMA-NTf₂ llegan a ser hasta 10 veces menor a altas temperaturas en comparación con otros líquidos iónicos. Esto es debido a que los sustituyentes del catión amonio en el OMA-NTf₂ son de bastante mayor tamaño por lo que su movilidad debe ser bastante menor. Por otra parte la movilidad del anión NTf₂ también debe ser bastante inferior a la de otros líquidos.

5.4 Conductividad térmica

Tal y como se comentó anteriormente la medida de la conductividad térmica se hizo a través de la técnica de hilo caliente. En la práctica esta medida acarrea muchos problemas experimentales ya que algunos de los líquidos iónicos (sobre todo los iodados) atacan a la soldadura que une el hilo de platino con la cabeza de medida provocando su ruptura y la imposibilidad de medir. Otro problema que nos encontramos a mayores es la reproducibilidad de los datos. Solo presentamos algunos resultados para las familias EMIM- C_nS y $C_nMIM-BF_4$ para tratar de estudiar la influencia de la variación del anión y del catión en cada uno de los casos, al igual que en los apartados anteriores agrupamos los resultados obtenidos por familias.

5.4.1. EMIM- C_nS

Mantenemos invariable el catión EMIM y modificamos el tamaño del anión.

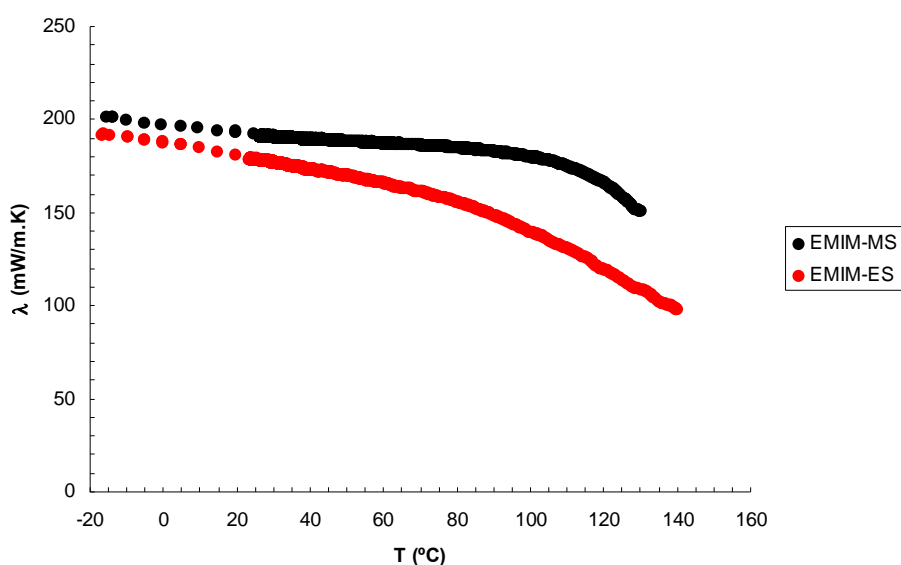


Fig. 5.32. Representación gráfica de la conductividad térmica del EMIM- C_nS frente a la temperatura.

Tal y como se puede ver en la representación 5.32, los resultados obtenidos para el EMIM-MS y el EMIM-ES son bastante similares permaneciendo $\lambda(\text{EMIM-MS}) > \lambda(\text{EMIM-ES})$ en todo momento. A bajas temperaturas el comportamiento de la conductividad térmica es casi paralelo pero a los 50°C se produce una pequeña variación en la pendiente del EMIM-MS y, en torno a los 100°C se produce una pequeña diferenciación entre las 2 curvas y es que la pendiente negativa del EMIM-MS se vuelve mayor que la del EMIM-ES. En este caso parece que a mayor tamaño del

anión mayor es la conductividad térmica, pero al disponer de resultados para 2 compuestos no podemos generalizar. Para estos compuestos no disponemos de otros datos bibliográficos para poder comparar.

5.4.2. *CnMIM-BF₄*

En esta ocasión mantenemos invariable el anión BF_4^- y modificamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión para estudiar los efectos que esta modificación pueda producir.

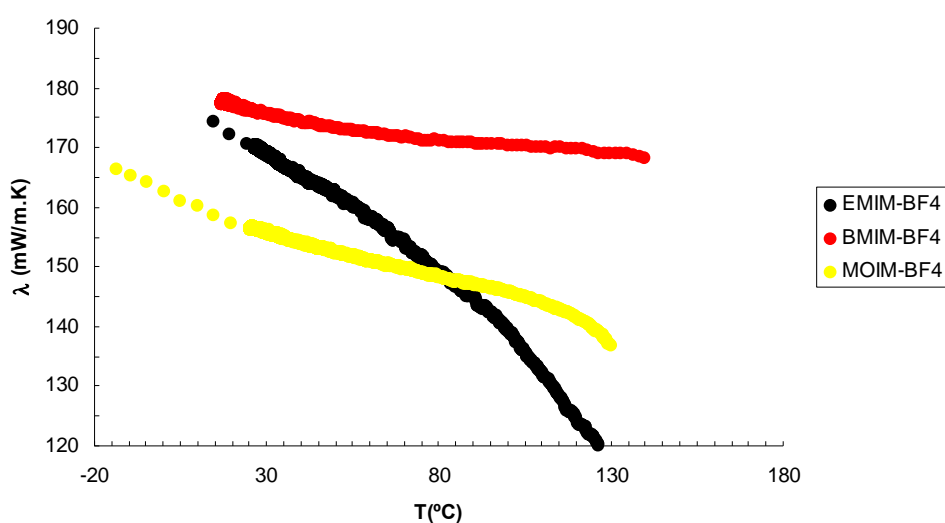


Fig. 5.33. Representación gráfica de la conductividad térmica del *CnMIM-BF₄* frente a la temperatura.

Observando la gráfica **5.33** no parece posible deducir una pauta de comportamiento a través de las variaciones en el anión, ya que a bajas temperatura nos encontramos con que $\lambda(\text{BMIM-BF}_4) > \lambda(\text{EMIM-BF}_4) > \lambda(\text{MOIM-BF}_4)$. Si nos desplazamos a derecha en la gráfica (altas temperaturas) se observa que ahora el orden varía claramente $\lambda(\text{BMIM-BF}_4) > \lambda(\text{MOIM-BF}_4) > \lambda(\text{EMIM-BF}_4)$. Esto es posible debido a que la pendiente obtenida para la conductividad térmica del EMIM-BF₄ es mucho más elevada que en los otros dos casos. Al igual que sucedía en el apartado anterior, debido a las pocas medidas registradas, no podemos concretar una tendencia en función de la variación del tamaño del catión.

En la figura 5.34 comparamos ahora los valores experimentales obtenidos con los encontrados en la bibliografía. Para el EMIM-BF₄ no hemos encontrado ningún dato.

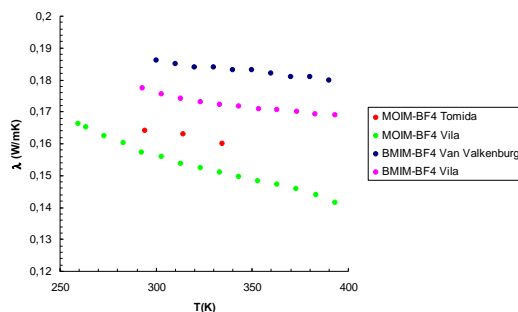


Figura 5.34. Comparación de datos experimentales y bibliográficos para la conductividad térmica de $C_n\text{MIM-BF}_4$ frente a la temperatura

Se puede observar que pese a la dificultad de la medida experimental de estos datos, presentan una semejanza razonable con los datos publicados por Tomida (2012) y Van Valkenburg (2005), con unas diferencias menores al 10%.

5.5. Viscosidad y densidad en función de la temperatura.

5.5.1. EMIM-CnS.

Al igual que en la conductividad eléctrica, para poder realizar una comparación de los resultados obtenidos de una forma más sencilla vamos a agrupar los resultados obtenidos para estos compuestos en una sola gráfica. Los resultados son los siguientes:

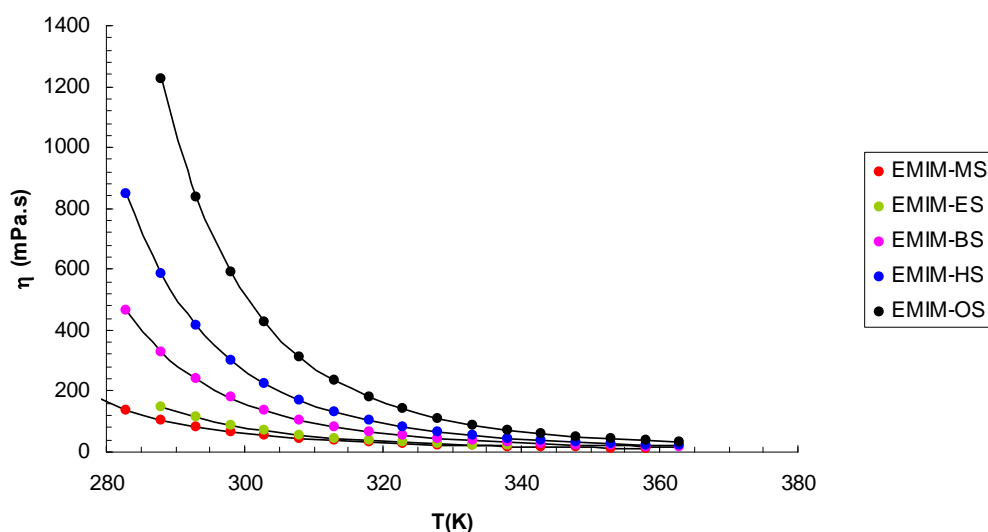


Fig. 5.35. Representación gráfica de la viscosidad del EMIM-CnS frente a la temperatura.

Analizando estos resultados se puede observar que para un mismo catión a medida que aumenta el tamaño del anión aumenta la viscosidad a temperatura ambiente (figura 5.36)

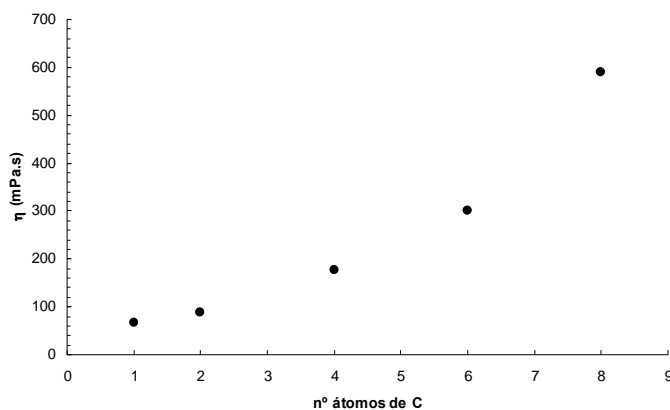


Fig. 5.36. Representación gráfica de la viscosidad del EMIM-CnS a 298 K frente al n° de átomos de la cadena alquílica.

Estos resultados son coherentes con los obtenidos en conductividad eléctrica, ya que es sabido que, según la regla de Walden, la conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la viscosidad. Al aumentar la temperatura estas diferencias desaparecen y el valor absoluto de la viscosidad tiende a igualarse para todos los compuestos estudiados.

Los valores de viscosidad que obtenemos mediante los ajustes VTF según la ecuación 5.13 [Miller, 2000; Schreiner, 2010]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_g}\right) \quad (5.13)$$

Los resultados de los diferentes ajustes para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 5.17.

Tabla 5.17. Resultado de los diferentes ajustes VTF para esta familia de compuestos.

VTF					
	η_∞ (mPa.s)	B (K)	T_g (K)	s%	T_0 (K)
EMIM-MS	0,293	691,50	170,63	1,16	83,36
EMIM-ES	0,272	692,25	178,12	0,27	186,2
EMIM-BS	0,147	890,00	172,63	0,13	-----
EMIM-HS	0,093	1065,60	166,16	0,06	195,73
EMIM-OS	0,079	1168,91	166,94	0,16	168,53

Podemos comparar ahora los valores obtenidos mediante el ajuste VTF de los valores de la viscosidad con los valores de los ajustes VTF previamente obtenidos para los ajustes de la conductividad eléctrica que se muestran en la última columna de la tabla **5.17**. Si nos fijamos en los valores obtenidos para la temperatura de transición vítrea (T_g) a través del ajuste VTF realizado a partir de las medidas de viscosidad no muestran una tendencia clara y son bastante similares entre si. Comparamos ahora los valores de T_g con los valores de la temperatura de Vogel (T_0) obtenidos a través del ajuste VTF de los datos de conductividad eléctrica y se puede ver que son bastante similares entre si, excepto el EMIM-MS y el EMIM-HS que nos da una temperatura T_0 aproximadamente 100 K menor y 30 K mayor en los datos de conductividad eléctrica que en los de viscosidad respectivamente.

A continuación representamos los valores de densidad obtenidos para cada uno de los líquidos iónicos en una misma gráfica:

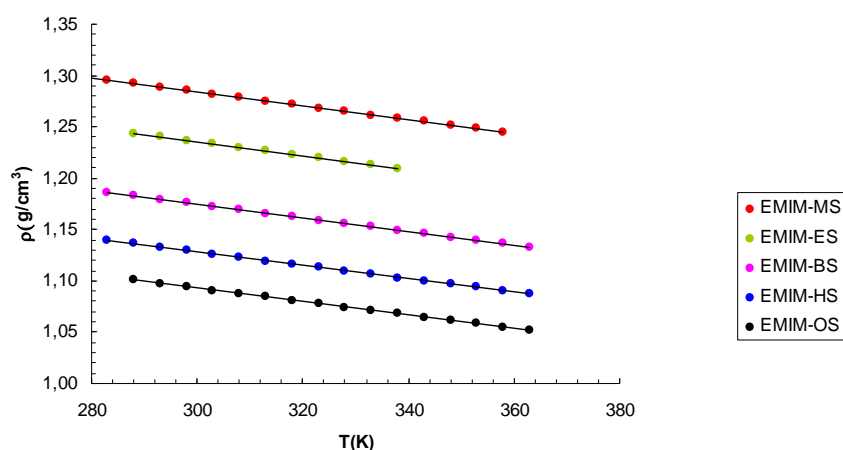


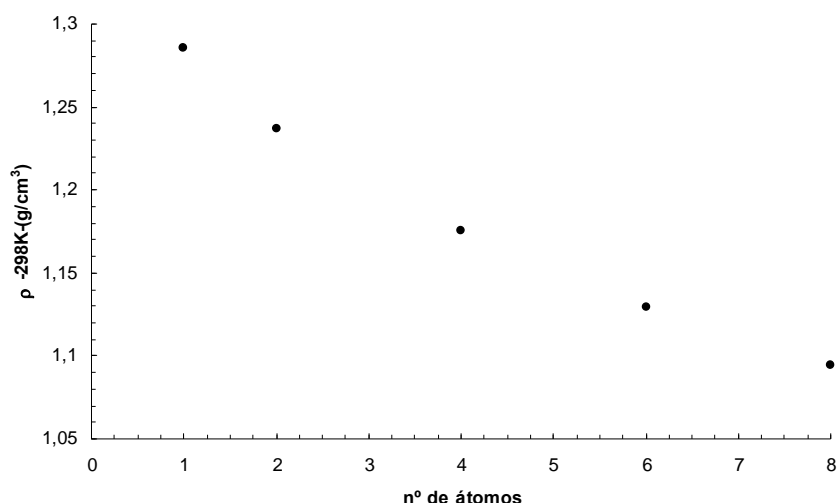
Fig. 5.37. Representación gráfica de la densidad del EMIM-CnS frente a la temperatura.

Observando la gráfica se puede apreciar claramente que a medida que para un mismo catión y variando solamente el la longitud de la cadena alquílica del anión, la densidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena. Esto se debe a que los impedimentos estéricos se hacen mayores al aumentar la longitud de la cadena y por lo tanto su grado de “empaquetamiento” es menor y la densidad disminuye. También podemos observar que el comportamiento de esta magnitud es el que cabía esperar y es que la densidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. En la tabla **5.18** se muestran los valores de los parámetros de los ajustes lineales ($\rho = AT+B$) realizados a las medidas experimentales y sus coeficientes de regresión correspondientes.

Tabla 5.18. Resultado de los diferentes ajustes lineales para esta familia de compuestos.

	A (g/cm ³ .K)	B (g/cm ³)	R ²
EMIM-MS	-6.504.10 ⁻⁴	1,4877	0,9998
EMIM-ES	-6.499.10 ⁻⁴	1,4381	1
EMIM-BS	-6.592.10 ⁻⁴	1,3722	0,9999
EMIM-HS	-6.756.10 ⁻⁴	1,3230	0,9997
EMIM-OS	-6.781.10 ⁻⁴	1,2879	0,9998

En la tabla se observa que la pendiente de la recta es prácticamente igual en todos los casos. Si nos fijamos en la ordenada en el origen de cada recta vemos que esta disminuye de forma proporcional a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica del catión excepto entre el EMIM-BS y el EMIM-ES donde la diferencia se hace algo mayor. Para ver con más claridad este efecto en la figura 5.38 representamos la densidad a 298 K frente al número de átomos de la cadena alquílica.

**Fig. 5.38.** Representación gráfica de la densidad del EMIM-CnS a 298 K frente al n° de átomos de la cadena alquílica.

Una vez que tenemos los valores de la viscosidad dinámica y de la densidad en función de la temperatura podemos calcular la viscosidad cinemática, que es el resultado de dividir la viscosidad dinámica o absoluta entre el valor de la densidad a esa temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 5.39.

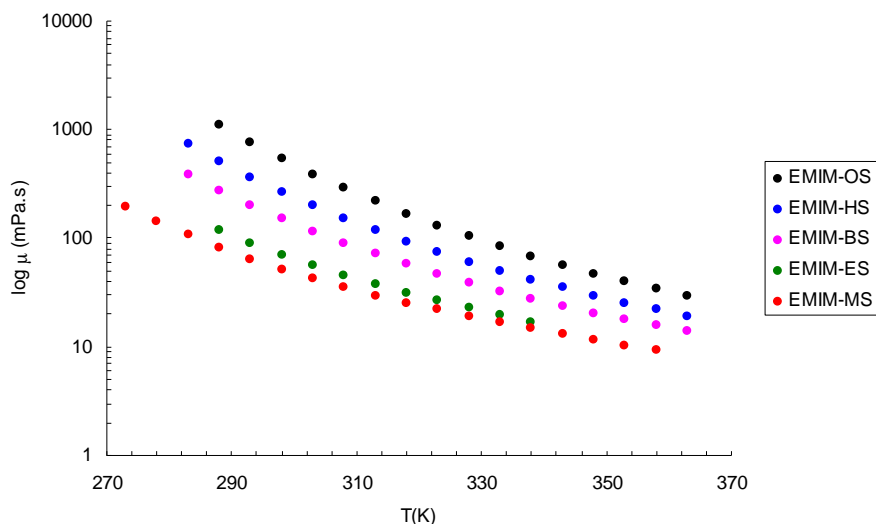


Fig. 5.39. Representación gráfica de la viscosidad cinemática del EMIM-CnS frente a la temperatura.

Al igual que para la viscosidad dinámica se puede observar que la viscosidad cinemática se hace mayor a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica del anión.

Comparamos nuestros datos experimentales de densidad con los encontrados en la bibliografía [Costa, 2011; Gacino, 2011; Larriba, 2011; Reyes, 2013; Yang, 2005; García-Miaja, 2009]

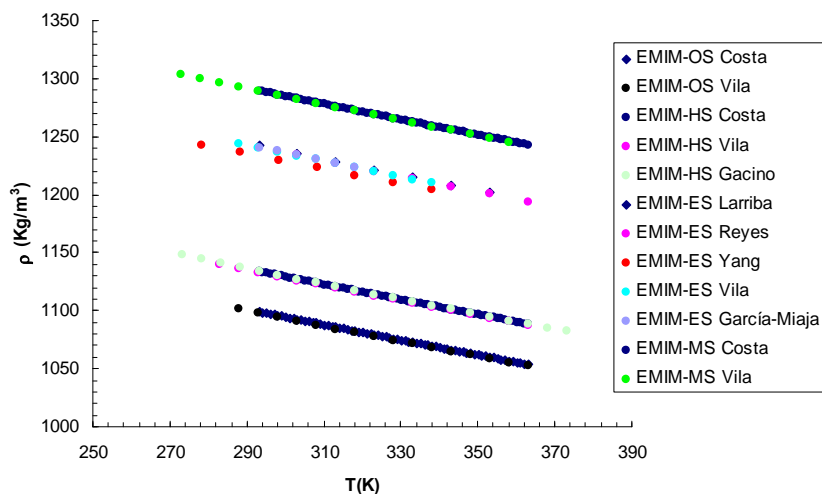


Fig. 5.40. Comparación de densidades experimentales de EMIM-CnS con los datos bibliográficos publicados.

En la figura 5.40 podemos ver que los datos se superponen perfectamente unos con otros y no hay diferencias en las medidas de los diferentes autores. Comparamos ahora nuestros datos experimentales de viscosidad con los encontrados en la bibliografía

[Costa, 2011; Fernández, 2008; Larriba, 2011; Gacino, 2011; Schmidt, 2012; Gómez, 2006; Rodríguez and Brennecke, 2006]

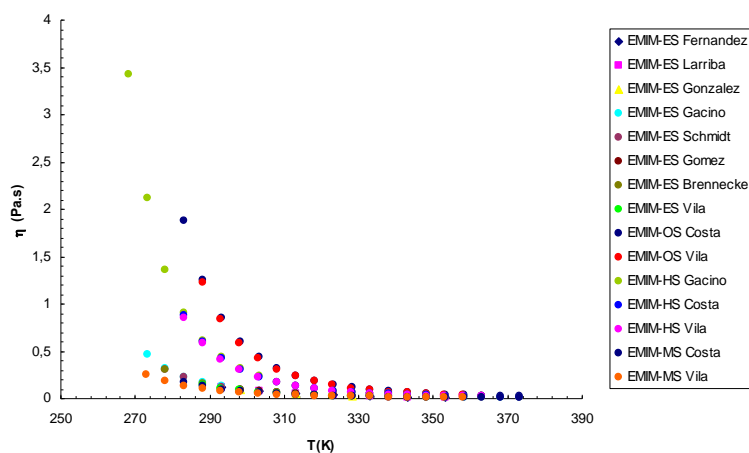


Fig. 5.41. Comparación de viscosidades experimentales de EMIM-CnS con los datos bibliográficos publicados.

Al igual que en el caso anterior se puede ver que los valores de viscosidad son iguales en todo el rango de temperatura independientemente del autor.

5.5.2. $C_n\text{MIM-BF}_4$.

De nuevo, para poder realizar una comparación de los resultados obtenidos de una forma más sencilla vamos a agrupar los resultados obtenidos para estos compuestos en una sola gráfica. Los resultados se muestran a continuación en la figura 5.42.

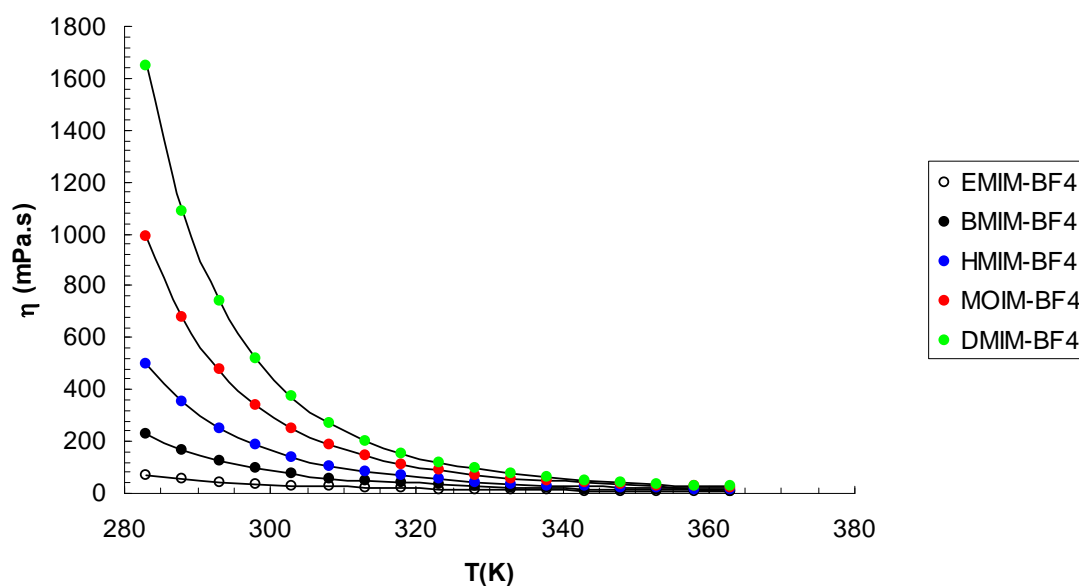


Fig. 5.42. Representación gráfica de la viscosidad dinámica del $C_n\text{MIM-BF}_4$ frente a la temperatura.

En esta familia de compuestos mantenemos invariable el anión y variamos la longitud de la cadena alquílica sustituyente del catión para poder estudiar su influencia. Según los resultados mostrados en la figura 5.42 se puede observar que la viscosidad dinámica aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica sustituyente. Si representamos los datos de viscosidad a 298 K frente al número de átomos de carbono de la cadena alquílica del catión se puede ver que la viscosidad presenta una dependencia lineal respecto al número de átomos de carbono (figura 5.43).

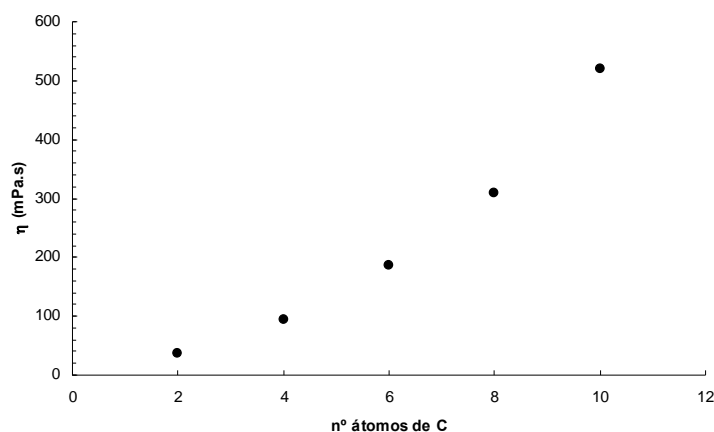


Fig. 5.43. Representación gráfica de la viscosidad del $C_n\text{MIM-BF}_4$ a 298 K frente al n° de átomos de la cadena alquílica.

De manera individual y para todos y cada uno de los compuestos la viscosidad disminuye exponencialmente al aumentar la temperatura.

Los valores que obtenemos mediante los ajustes VTF (ecuación 5.13) para cada uno de los diferentes compuestos se muestran en la tabla 5.19.

Tabla 5.19. Resultado de los diferentes ajustes VTF para esta familia de compuestos.

VTF					
	$\eta_\infty(\text{mPa.s})$	B (K)	T_g (K)	s%	$T_0(\text{K})$
EMIM- BF_4	0,182	750,94	156	0,17	149
BMIM- BF_4	0,118	864,03	169	0,22	180
HMIM- BF_4	0,076	1027,87	166	0,40	189
MOIM- BF_4	0,058	1187,36	161	0,31	159
DMIM- BF_4	0,042	1284,08	162	0,50	165

Podemos observar que en el caso del ajuste VTF de los datos de viscosidad la temperatura de transición vítrea (T_g) que se obtiene es muy similar para todos los líquidos sin observarse muchas diferencias y ninguna tendencia clara. Al comparar los datos de temperatura obtenidos a través de los dos ajustes VTF nos vuelve a suceder como en el caso anterior y las temperaturas que se obtienen para los ajustes de conductividad eléctrica y viscosidad son de valor parecido aunque ligeramente superiores en el ajuste de los datos de conductividad eléctrica. En algunos casos (BMIM-BF₄) el valor obtenido para T_0 a través del ajuste de conductividad eléctrica es mayor que el valor obtenido a través del ajuste VTF de la viscosidad y en otros casos es menor (EMIM-BF₄), no se observa una tendencia clara.

Ahora vamos a representar en la figura 5.44 los valores de la densidad en función de la temperatura para cada uno de los compuestos agrupados en una sola gráfica.

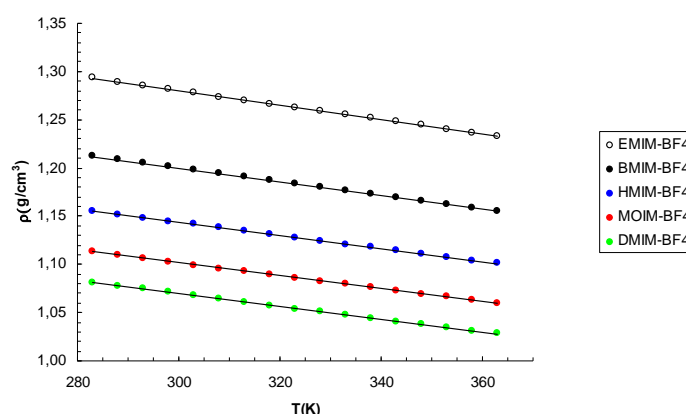


Fig. 5.44. Representación gráfica de la densidad del $C_n\text{MIM-BF}_4$ frente a la temperatura.

En la tabla 5.20 se muestran los valores de los parámetros de los ajustes lineales ($\rho = AT+B$) realizados a las medidas experimentales y sus coeficientes de regresión correspondientes.

Tabla 5.20. Resultado de los diferentes ajustes lineales para esta familia de compuestos.

	A (g/cm ³ .K)	B (g/cm ³)	R ²
EMIM-BF ₄	-7.507.10 ⁻⁴	1,5055	0,9998
BMIM-BF ₄	-7.050.10 ⁻⁴	1,4140	0,9999
HMIM-BF ₄	-6.817.10 ⁻⁴	1,3482	0,9999
MOIM-BF ₄	-6.683.10 ⁻⁴	1,3023	0,9998
DMIM-BF ₄	-6.672.10 ⁻⁴	1,2700	0,9998

Se observa una dependencia lineal de la densidad con la temperatura y, al igual que sucedía con la familia de EMIM- C_nS , el compuesto de menor densidad es el DMIM- BF_4 que es el que posee el sustituyente de mayor longitud. De forma que se observa que la densidad del $DMIM-BF_4 < OMIM-BF_4 < HMIM-BF_4 < BMIM-BF_4 < EMIM-BF_4$ tal y como cabría esperar. Nuevamente los valores de las pendientes son prácticamente iguales, aunque parecen descender muy ligeramente a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica. Las diferencias que se obtienen para los valores de la ordenada en el origen se hacen mayores a medida que disminuye la longitud de la cadena alquílica. Es decir, la diferencia entre la ordenada en el origen del EMIM- BF_4 y el BMIM- BF_4 es mayor que la diferencia entre la ordenada en el origen del BMIM- BF_4 y el HMIM- BF_4 y así consecutivamente. Nuevamente volvemos a representar la densidad a 298 grados Kelvin frente al número de átomos.

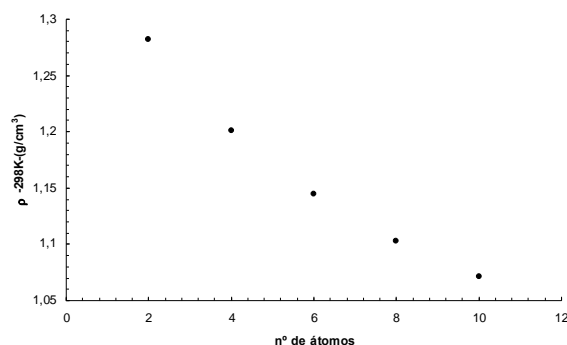


Fig. 5.45. Representación gráfica de la densidad del $C_nMIM-BF_4$ a 298 K frente al nº de átomos de la cadena alquílica.

Calculamos ahora los valores de la viscosidad cinemática como resultado de dividir la viscosidad dinámica entre el valor de la densidad a cada temperatura. Los resultados se muestran en la figura 5.46.

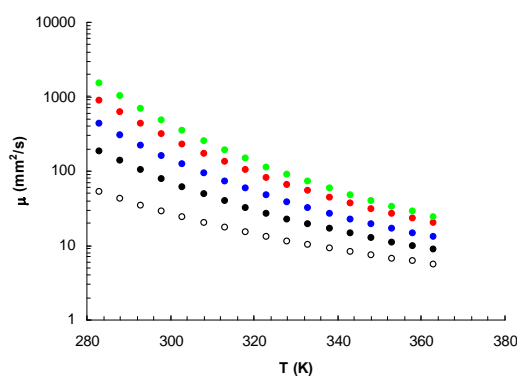


Fig. 5.46. Representación gráfica de la viscosidad cinemática del $C_nMIM-BF_4$ frente a la temperatura.

Tal y como sucedía con la viscosidad dinámica vemos que a medida que aumenta la longitud de la cadena sustituyente aumenta la viscosidad cinemática mostrándose muy claras las diferencias a medida que disminuye la temperatura.

A continuación comparamos los resultados experimentales obtenidos con otros publicados por diferentes autores [Seddon, 2002; Sanmaned, 2007; Harris, 2007; Kumar, 2008; Gu-Brennecke, 2002; Mokhtarani, 2008; Klomfar, 2010; Navia, 2007; Beigi, 2013; Kermanpour, 2012; Vakili-Nezhaad, 2012; Soriano, 2009; Afzal, 2013; Seki, 2012; Shamsipur, 2010].

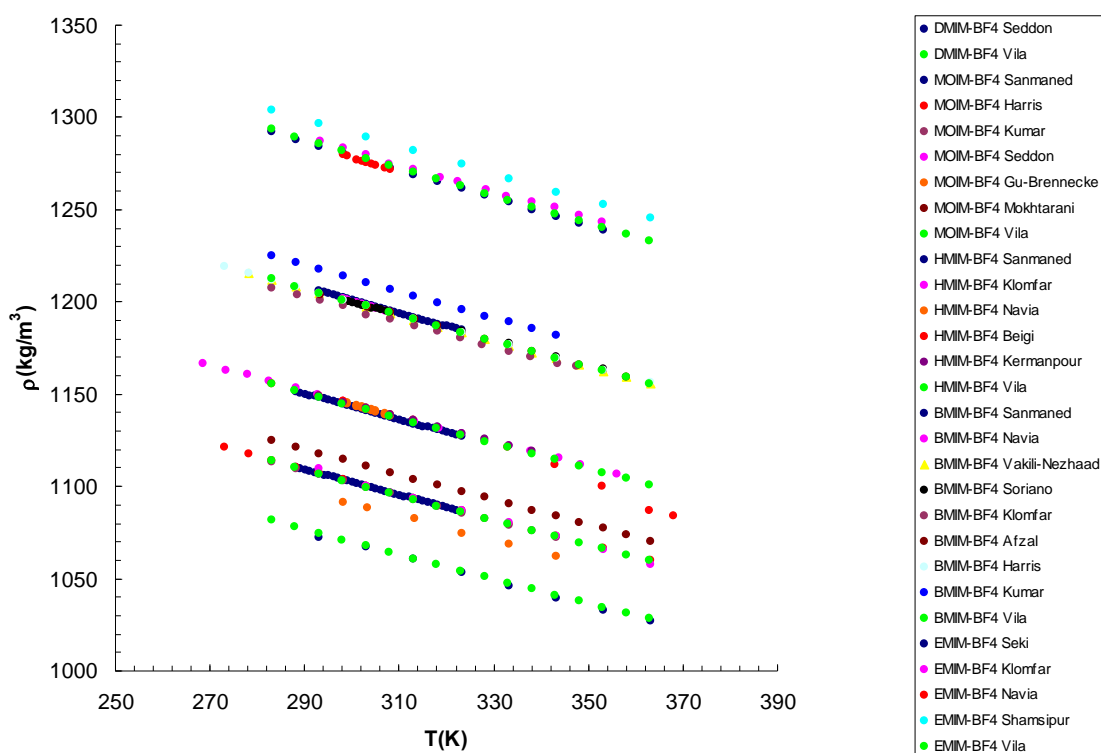


Fig. 5.47. Comparación de los datos experimentales y bibliográficos para la densidad de los $C_n\text{MIM-BF}_4$.

En esta ocasión podemos ver que los datos de densidades son muy similares entre sí salvo alguna excepción. En el EMIM-BF₄ Shamsipur obtiene unas densidades ligeramente más altas que los demás autores y en el BMIM-BF₄ sucede lo mismo con Kumar. Más llamativos son los datos de Beigi (puntos rojos) en el HMIM-BF₄ ya que a medida que aumenta la temperatura sus datos experimentales se van alejando de la media. Finalmente, en el MOIM-BF₄ Mokhtarani obtiene valores ligeramente altos (puntos marrones) y Gu-Brennecke (puntos naranjas) obtienen valores más bajos que el resto de autores. Estas diferencias existentes provienen de diferentes autores,

laboratorios e incluso año en el que se realizó el trabajo, pero pese a esta pequeña dispersión podemos considerar que los resultados son bastante reproducibles en general.

Revisamos ahora los datos bibliográficos recopilados para medida de la viscosidad en función de la temperatura [Seddon, **2002**; Mokhtarani, **2008**; Sánchez, **2009**; Sanmaned, **2007**; Muhammad, **2008**; Harris, **2007**; Vakili-Nezhaad, **2012**; Jacquemin, **2006**; Tokuda, **2006**; Fletcher, **2010**; Schreiner, **2010**].

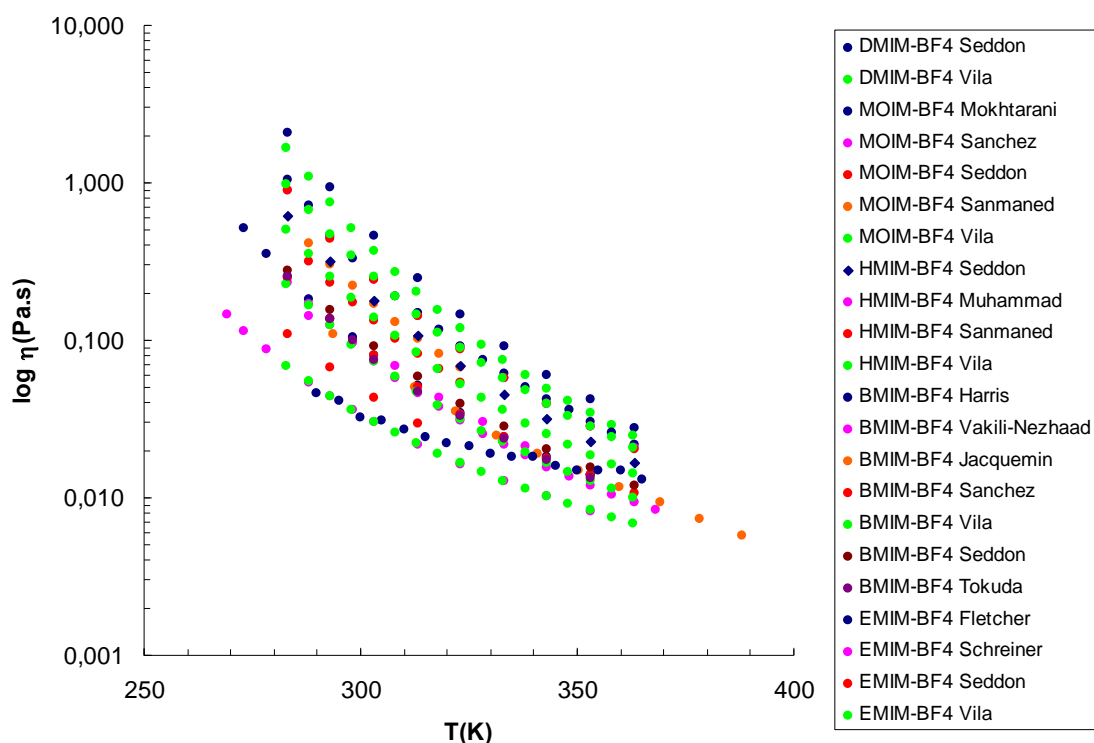


Fig. 5.48. Comparación de los datos experimentales y bibliográficos para la viscosidad de los C_n MIM-BF₄.

En los datos de viscosidad vemos que los resultados para todos los compuestos son muy similares entre si, y tan solo al llegar a bajas temperaturas se observa que en el DMIM-BF₄ (parte superior de la curva, puntos azules a 283 K -Seddon-) se producen diferencias con nuestros datos experimentales (parte superior de la curva, puntos verdes 283K- Vila-) posiblemente debidos al método de medida empleado y a la pureza de los líquidos estudiados.

5.5.3. Nitratos de amonio.

Agrupando los resultados de las viscosidades dinámicas obtenidas para los nitratos de amonio nos queda:

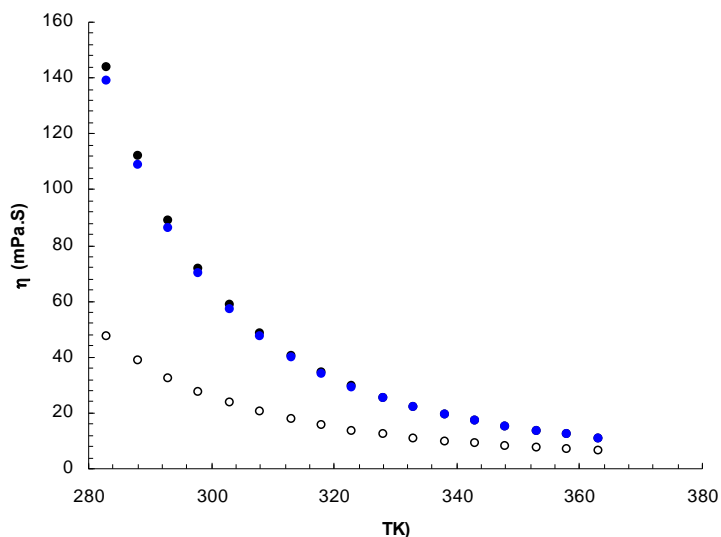


Fig. 5.49. Representación gráfica de la viscosidad dinámica de los nitratos de amonio frente a la temperatura.

Los valores de viscosidad obtenidos para el BAN y el PAN son prácticamente idénticos y disminuyen a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, los valores de viscosidad del EAN (el compuesto con la cadena alquílica más corta) son mucho menores, así a temperatura ambiente llegan a 50 mPa.S mientras que los del PAN y BAN a esas temperaturas superan los 140 mPa.S por lo que su fluidez es mucho menor y dificultaría en gran medida su utilización en posibles aplicaciones electrolíticas. Representamos ahora la viscosidad a 298 K frente al número de átomos de la cadena alquílica (figura 5.50) se puede ver que en este caso la dependencia ya no es exponencial ya que los valores obtenidos experimentalmente para el PAN y el BAN son muy similares.

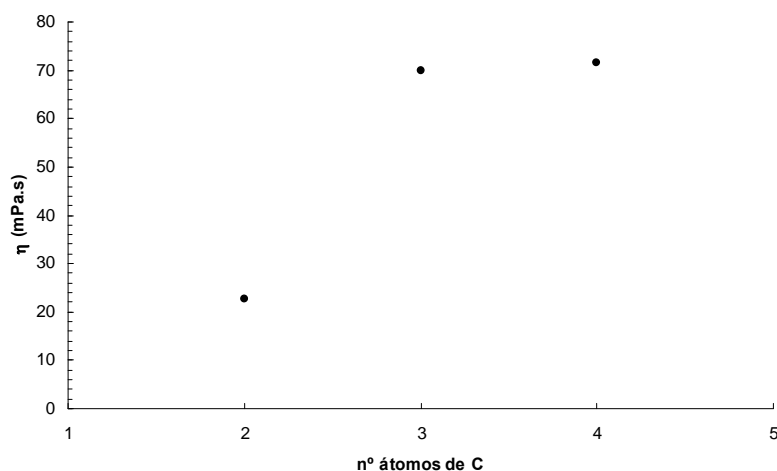


Fig. 5.50. Representación gráfica de la viscosidad de los nitratos de amonio a 298 K frente al n° de átomos de la cadena alquílica.

Los valores que obtenemos mediante los ajustes VTF según la ecuación **5.13** para cada uno de los diferentes compuestos se muestran en la tabla **5.21**.

Tabla 5.21. Resultado de los diferentes ajustes VTF para esta familia de compuestos.

VTF					
	$\eta_{\infty}(\text{mPa.s})$	B (K)	T_g (K)	s%	T_0 (K)
EAN	0,216	724,71	148	0,06	186
PAN	0,180	863,20	153	0,06	183
BAN	0,164	886,16	152	0,08	182

Nuevamente volvemos a ver el mismo efecto. Las temperaturas de transición vítrea obtenidas a través del ajuste VTF de los datos de viscosidad difieren muy poco entre ellas siendo la diferencia máxima de 5 grados Kelvin. Los ajustes realizados en estos compuestos se adaptan perfectamente a la curva experimental pero no podemos apreciar ninguna tendencia en función del tamaño del sustituyente. Si comparamos los valores teóricos obtenidos a través de los dos ajustes podemos ver que, en este caso, la temperatura de Vogel que se obtiene a través del ajuste VTF de los datos de conductividad eléctrica es claramente superior a la temperatura teórica del ajuste de los datos experimentales de viscosidad.

Si representamos los valores de la densidad en una sola gráfica el resultado es el que sigue:

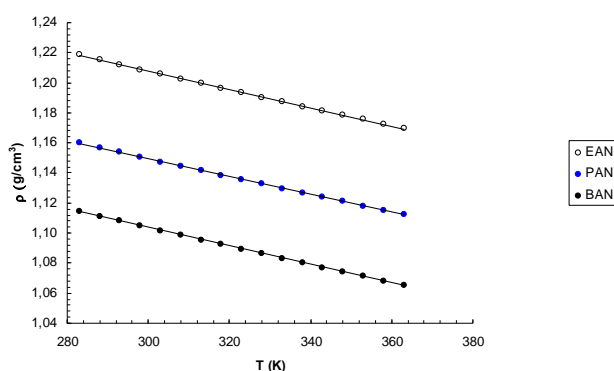


Fig. 5.51. Representación gráfica de la densidad de los nitratos de amonio frente a la temperatura.

En este caso vemos que la densidad también disminuye a medida que aumenta la cadena alquílica sustituyente, siendo el EAN el compuesto de mayor densidad y el BAN el de menor densidad.

Destacar que, mientras que para la viscosidad del BAN y el PAN no existen diferencias apreciables, en la densidad difieren claramente, observándose que el grado de empaquetamiento del PAN es sensiblemente menor.

Para verificar la linealidad de las medidas analizamos los parámetros del ajuste lineal realizado de la forma $\rho = AT+B$ que se muestran en la tabla 5.22.

Tabla 5.22. Resultado de los diferentes ajustes lineales para esta familia de compuestos.

	A (g/cm ³ .K)	B (g/cm ³)	R ²
EAN	-6.111.10 ⁻⁴	1,3910	0,9996
PAN	-5.934.10 ⁻⁴	1,3274	0,9997
BAN	-6.141.10 ⁻⁴	1,2879	0,9998

En los tres ajustes realizados la pendiente de la curva es la misma y el incremento de la densidad parece aumentar ligeramente a medida que crece la longitud de la cadena alquílica del líquido iónico.

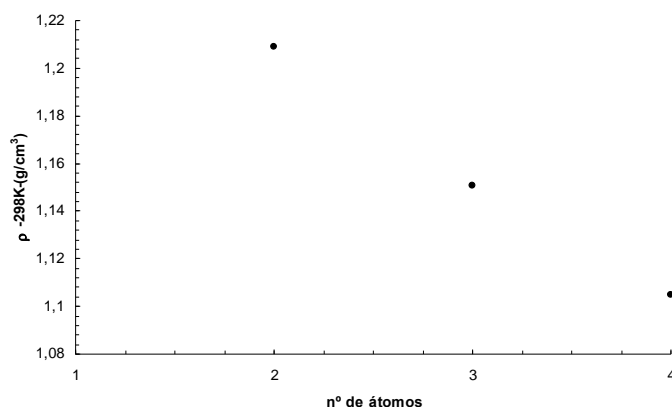


Fig. 5.52. Representación gráfica de la densidad de los nitratos de amonio a 298 K frente al nº de átomos de carbono.

Con los valores de la viscosidad dinámica y la densidad podemos calcular la viscosidad cinemática

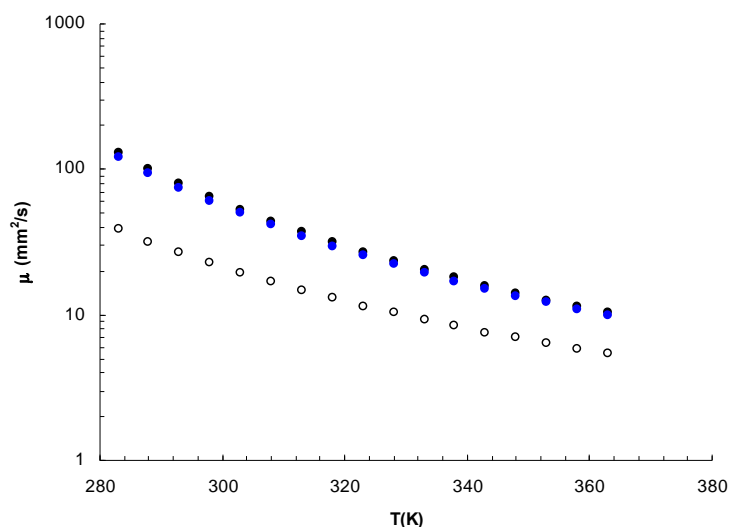


Fig. 5.53. Representación gráfica de la viscosidad cinemática de los nitratos de amonio frente a la temperatura.

Para la viscosidad cinemática si se empiezan a distinguir con mayor claridad en la gráfica cuales son los datos correspondientes al PAN y cuales al BAN ya que al haber diferencias en el valor de la densidad la separación entre ambos líquidos aumenta, aunque de todas formas seguimos obteniendo valores bastante similares para los dos compuestos.

Comparamos los valores experimentales obtenidos con valores ya publicados por otros autores [Xu, 2003]. En los casos del EAN y PAN no hemos hallado ningún valor publicado en función de la temperatura para estas magnitudes.

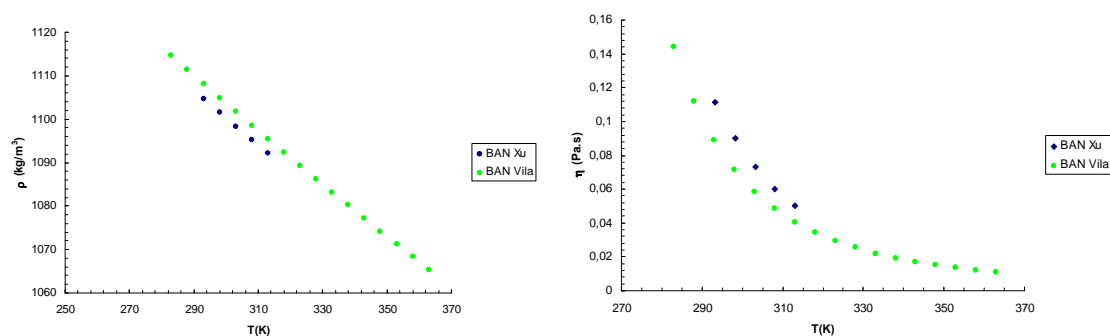


Fig. 5.54. Comparación de nuestros datos experimentales con los publicados por otros autores.

Tan solo hemos encontrado datos bibliográficos de un autor y en la figura 5.54 se puede apreciar que hay pequeñas diferencias entre los valores publicados por Xu en el año 2003 y los medidos experimentalmente en nuestro laboratorio.

Una vez que hemos medido las viscosidades de estos líquidos iónicos podemos verificar si cumplen la regla empírica de Walden. Para ello relacionamos la ecuación de Stokes-Einstein

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (5.14)$$

con la de Nerst-Einstein

$$D = \frac{RT}{zF^2} \Lambda \quad (5.15)$$

nos queda

$$\Lambda = \frac{zF^2 k}{6\pi R} \cdot \frac{1}{r\eta} \quad (5.16)$$

Puesto que $F = N_A e_0$ y $k/R = 1/N_A$, se obtiene

$$\Lambda = \frac{ze_0 F}{6\pi} \cdot \frac{1}{r\eta}$$

$$\Lambda \eta = \frac{cte}{r}$$

Si el radio del ión solvatado podemos considerarlo igual tenemos que

$$\Lambda \eta = cte \quad (5.17)$$

Esto es lo que afirma la regla empírica de Walden. El producto de la viscosidad por la conductividad equivalente debe ser constante [Bockris, **1979**].

Vamos ahora a confirmar la validez de esta regla para nuestros líquidos. Para ello calculamos la conductividad equivalente a partir de la expresión que relaciona la conductividad equivalente y específica a través de la concentración.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_{eq}} \quad (5.18)$$

Atendiendo a la regla de Walden si representamos la conductividad equivalente de un líquido iónico a diferentes temperaturas frente a la inversa de la viscosidad la pendiente debería ser constante.

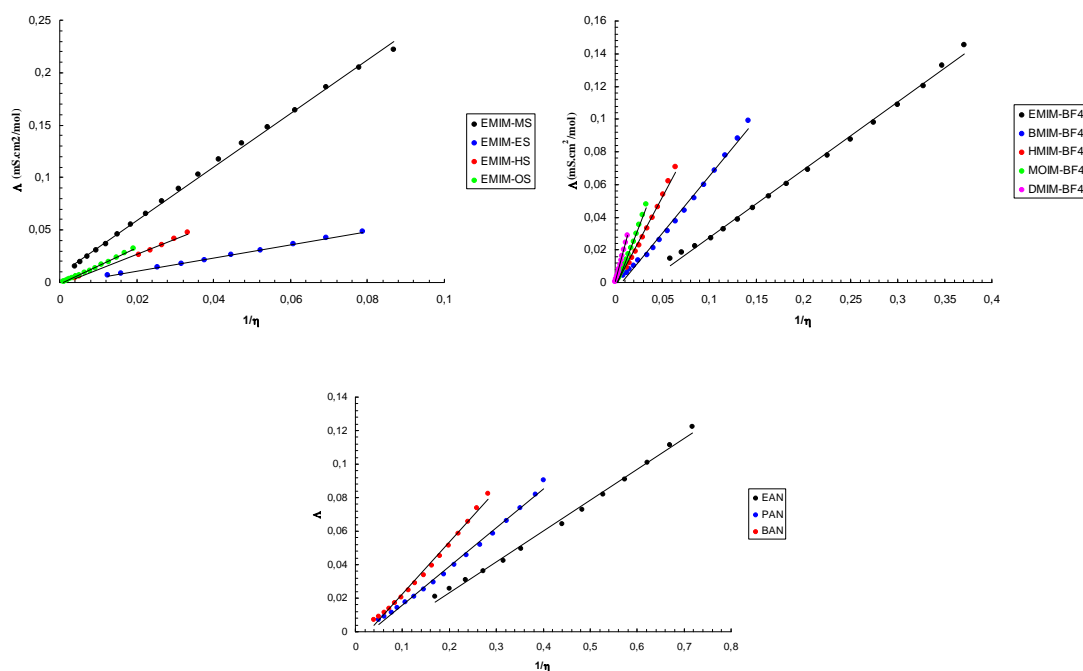


Fig. 5.55. Representación gráfica de la conductividad equivalente frente al inverso de la viscosidad a diferentes temperaturas.

Tal y como se puede ver en la figura **5.55** la regla de Walden tiene validez en los líquidos estudiados ya que todas las representaciones pueden ajustarse de forma correcta a una línea recta.

5.6. Rayos-X.

Teóricamente está demostrado que los materiales cuya viscosidad tiene una dependencia con la temperatura que sigue una ecuación del tipo Vogel-Tamman-Fulcher es un material formador de vidrio [Sastry, **2001**]. De hecho, uno de los parámetros de ajuste de esta ecuación (conocido como la temperatura de Vogel) es normalmente relacionado con la temperatura de transición vítrea. Desde el comienzo del estudio sistemático de los líquidos iónicos se ha observado que la dependencia con la temperatura de su viscosidad [Okoturo, **2004**] y conductividad eléctrica [Vila, **2004**] sigue una ecuación VTF (Aunque como vimos la temperatura de Vogel que se obtiene para cada magnitud puede ser diferente). Debido a esto, históricamente, los líquidos iónicos han sido considerados como buenos formadores de vidrios [Angell, **2007**] y la mayoría de las bases de datos de líquidos iónicos proporcionan sus respectivas temperaturas de transición vítrea. Estas temperaturas han sido mayoritariamente obtenidas por DSC [Suojiang, **2006**] pero tal vez deberían ser revisadas debido a que la calorimetría diferencial de barrido no es una técnica demasiado adecuada para usar en este tipo de compuestos [Holbrey, **1999**]. Posiblemente, una de las causas sea que los gradientes de temperatura aplicados en la calorimetría diferencial de barrido son muchos más rápidos que el tiempo medio de solidificación de estos sólidos.

En contraste con esta imagen de líquido desordenado, algunos papeles publicados parecen contradecir el carácter de formador de vidrios de los líquidos iónicos. En primer lugar ha sido demostrado que la dependencia VTF de algunas propiedades físicas de los compuestos no es suficiente para poder considerarlo como un formador de vidrio [Rzoska, **2010**; Heckser, T, **2008**]. Además otros autores utilizan la teoría de red Bahe-Varela para describir la microestructura de los líquidos iónicos y predecir alguna de sus propiedades, tanto para compuestos puros como mezclas con agua o etanol [Varela, **1997**]. Esta teoría de pseudorred Bahe-Varela ha sido utilizada con éxito para explicar resultados obtenidos en tensiones superficiales de mezclas acuosas, conductividades eléctricas [Varela, **2010**] o conductividades térmicas [Carrete, **2012**]. La cuestión que se nos presenta es saber si los líquidos iónicos son realmente desordenados como los vidrios o si por el contrario presentan una cierta estructura, tal y como sugiere la teoría de pseudorred. Para solventar estas dudas analizamos mediante la técnica de rayos-X la microestructura de diferentes líquidos iónicos basados en el catión imidazolio. En la tabla **5.23** se muestran los líquidos analizados, su pureza, masa

molecular, temperatura de fusión y solidificación y los parámetros de celda obtenidos experimentalmente en cada caso.

Tabla 5.23. Serie de líquidos iónicos analizados mediante la técnica de rayos-X.

	Purity	M (g)	T_m (K)	T_S (K)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V(\text{nm}^3)$
$\text{C}_{10}\text{MIM-BF}_4$	98 %	310.18	280	260	-	-	-	Líquido
$\text{C}_{12}\text{MIM-BF}_4$	98 %	338.24	305	290	25.02	18.83	3.93	1.85
$\text{C}_{14}\text{MIM-BF}_4$	98 %	366.28	315		27.63	19.95	3.97	2.19
$\text{C}_{16}\text{MIM-BF}_4$	98%	394.34	330	310	31.38	23.94	4.14	3.11
$\text{C}_2\text{MIM-PF}_6$	99 %	256.23	333	297	31.22	25.13	10.03	7.87
$\text{C}_{10}\text{MIM-PF}_6$	98 %	368.34	308	276	19.96	19.16	5.38	2.05
$\text{C}_{12}\text{MIM-PF}_6$	98 %	396.96	327	309	23.09	22.70	5.49	2.88
$\text{C}_2\text{MIM-NO}_3$	98 %	173.17	311		33.19	19.80	8.10	5.32
$\text{C}_2\text{MIM-Ts}$	99 %	282.36	328	268	20.38	11.83	10.48	2.52
Bz-MIM-BF_4	99 %	260.04	336	283	15.28	14.89	13.83	3.15

En una primera serie de experimentos hemos analizado mediante difracción de rayos-X diez líquidos iónicos diferentes a temperatura ambiente, 9 de ellos en estado sólido y 1 en estado líquido ($\text{C}_{10}\text{MIM-BF}_4$). En la fig. 5.56 se muestran los resultados obtenidos para los líquidos iónicos pertenecientes a la familia $\text{C}_n\text{MIM-BF}_4$.

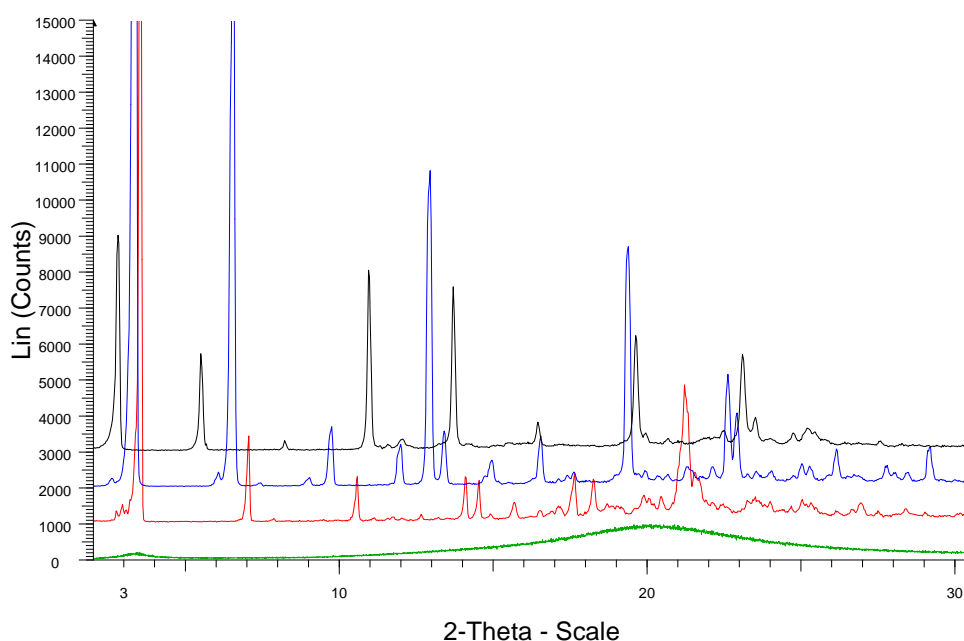


Fig. 5.56. Difracción de R-X de abajo hacia arriba para los compuestos $\text{C}_{10}\text{MIM-BF}_4$ (líquido), $\text{C}_{12}\text{MIM-BF}_4$, $\text{C}_{14}\text{MIM-BF}_4$ y $\text{C}_{16}\text{MIM-BF}_4$ (sólidos) a temperatura ambiente.

En la fig. 5.57 se muestran los resultados para los miembros de la familia $C_n\text{MIM-PF}_6$ que son sólidos a temperatura ambiente.

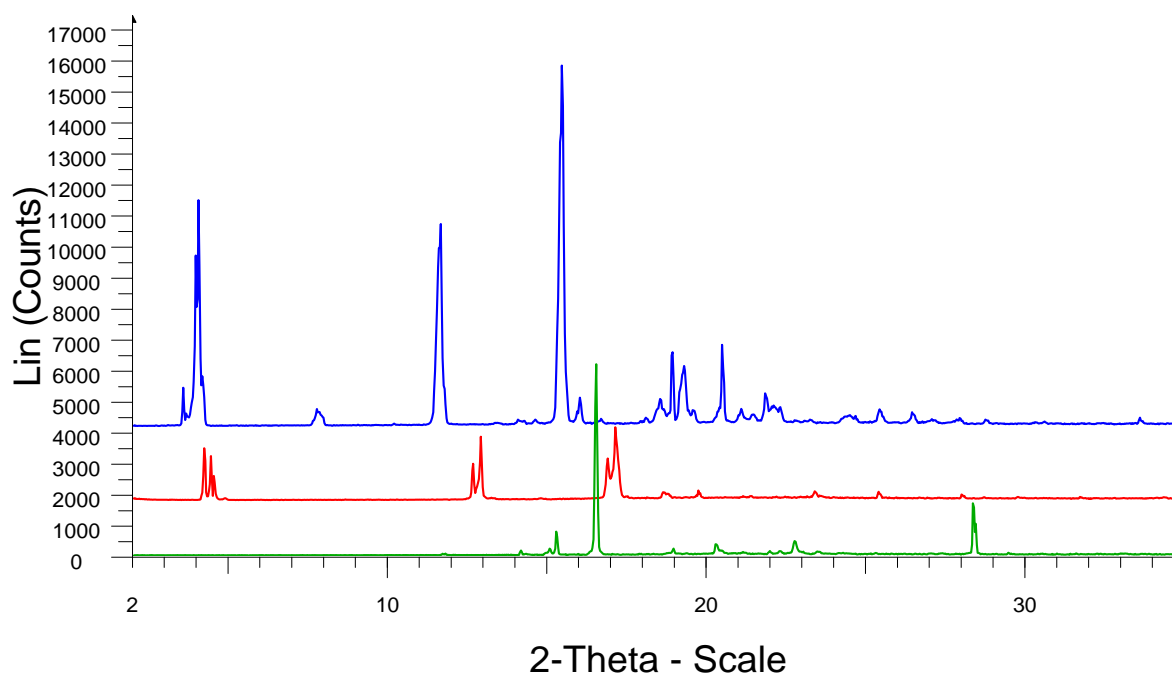


Fig. 5.57. Difracción de R-X de abajo hacia arriba para los compuestos $C_2\text{MIM-PF}_6$, $C_{10}\text{MIM-PF}_6$ y $C_{12}\text{MIM-PF}_6$ a temperatura ambiente.

Por último, hemos escogido otros tres líquidos iónicos para estudiar su microestructura: El $C_2\text{MIM-NO}_3$, $C_2\text{MIM-C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ (tosilato) y Bencil-MIM- BF_4 . Los resultados se muestran en la fig 5.58.

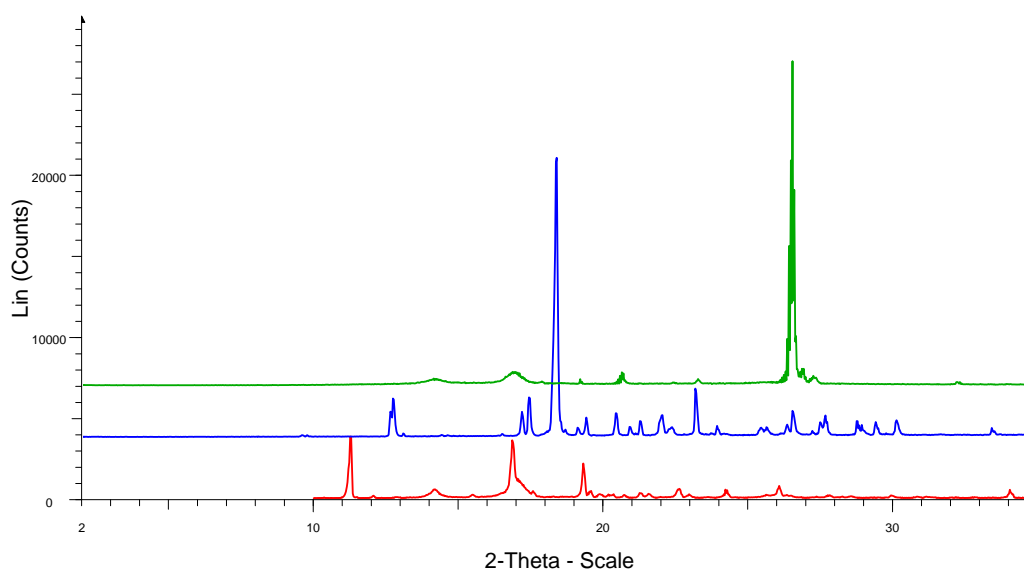


Fig. 5.58. Difracción de R-X de abajo hacia arriba para los compuestos $C_2\text{MIM-NO}_3$, $C_2\text{MIM-C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ (tosilato) y Bencil-MIM- BF_4 a temperatura ambiente.

Todos los datos obtenidos fueron indexados usando el Winplot y luego analizados usando Fullproof. Este método nos proporciona el sistema cristalino y los parámetros de celda de cada uno de los compuestos.

Todos los compuestos analizados cristalizan en una celda ortorrómbica con los valores de cada parámetro presentados en la tabla 5.23. Observando los datos obtenidos podemos ver que para la familia $C_n\text{MIM-BF}_4$ la forma de la celda unidad se parece a un azulejo, con el parámetro c mucho más pequeño que a o b . En el caso de los compuestos $C_n\text{MIM-PF}_6$ la celda unidad se parece más a un ladrillo y la longitud de c está mucho más próxima a los valores de a y b que en el caso anterior. Finalmente en el caso del BzMIM-BF_4 los tres parámetros de celda son similares por que la celda unidad se asemeja a un dado. En la figura 5.59 se muestra una recreación de celda ortorrómbica para el $C_{16}\text{MIM-BF}_4$. Se puede ver que la cadena alquílica se coloca en posición diagonal respecto a la celda unidad, lo que le confiere cierta flexibilidad para su tamaño. Los parámetros de celda calculados son compatibles con el tamaño teórico de la celda considerando estas aproximaciones: 1 Å de longitud por cada uno de los carbonos de la cadena alquílica, 6 Å de diámetro para el anillo de imidazolio y 1 Å de altura y 3 Å de diámetro para la esfera del BF_4 . Esta es la razón por la que el parámetro c es muy similar (dentro de las incertidumbres asociadas) para cada uno de los tres miembros analizados de esta familia de líquidos iónicos.

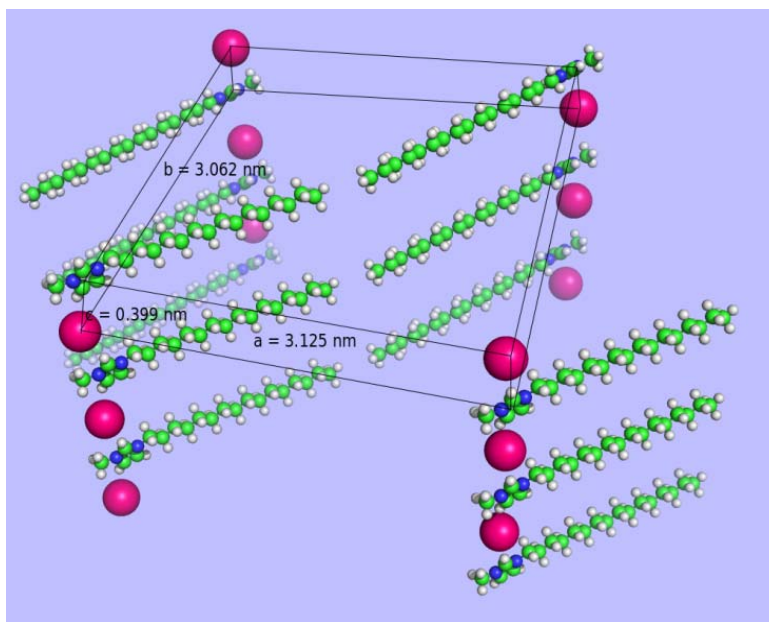


Fig 5.59. Celda ortorrómbica unidad del $C_{16}\text{MIM-BF}_4$

5.6.1 Influencia de la velocidad de enfriamiento.

Es sabido que la formación de estructuras cristalinas esta fuertemente influenciada por la velocidad de enfriamiento por lo que hemos analizado el $C_{16}MIM-BF_4$ en los SAI de la Universidad de A Coruña para estudiar su comportamiento. Para observar la microestructura de este líquido iónico lo fundimos introduciéndolo en una estufa de laboratorio convencional a 343 K. Sacamos la muestra de la estufa y 8 minutos después se realiza el ensayo de difracción de rayos-X. Se realizan ensayos de difracción para la muestra cada 6,4 horas para ángulos bajos ($2\theta < 25^\circ$). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.60.

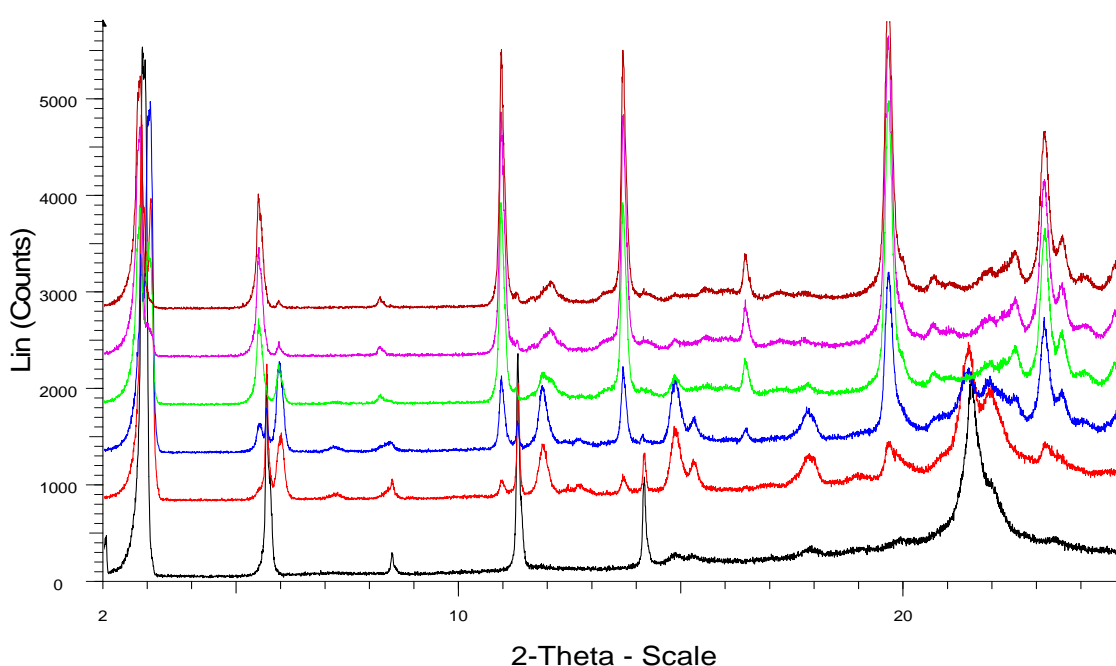


Fig 5.60. Evolución temporal del $C_{16}MIM-BF_4$ tras su fusión.

Las curvas son representadas desde la primera que se realiza (parte inferior de la gráfica) hasta la última (parte superior de la gráfica). El hecho más destacable que podemos apreciar es la aparición de un pico nuevo para $2\theta \approx 21.5^\circ$ justo después de la fusión que evoluciona a los dos picos que se observan en la muestra prefundida ($2\theta \approx 19.5^\circ$ y 23.5°) como se puede ver en la figura 5.56 para este mismo compuesto. Este patrón de difracción de la muestra justo después de fundir corresponde a una celda ortorrómbica con parámetros de celda $a=31.3 \text{ \AA}$, $b=30.5 \text{ \AA}$ y $c=4.13 \text{ \AA}$. Por lo tanto, nos encontramos con una celda unitaria cristalina diferente justo después de la fusión, que aproximadamente 24 horas más tarde (que corresponde al cuarto espectro de abajo a arriba) evoluciona a la original (la única estable para este compuesto).

Finalmente llevamos las muestras $C_{16}MIM-BF_4$, $C_{12}MIM-BF_4$ y $C_{12}MIM-PF_6$ al APEX-II de la Universidad de Santiago de Compostela. Se realiza un difractograma de la muestra (sólida) a temperatura ambiente. A continuación se lleva la muestra a 390K para conseguir su fusión. Una vez fundidas realizamos un primer barrido para observar el carácter amorfo de la muestra. A continuación congelamos la muestra con vapor de nitrógeno líquido para bajar la temperatura hasta 150 K (rampa de enfriamiento ~ 100 K/s) y un minuto más tarde realizamos un nuevo difractograma de la muestra. Volvemos a fundir la muestra a 390 K y descendemos la temperatura de forma paulatina hasta 150 K (rampa de enfriamiento inferior a 1 K/s) y realizamos nuevamente un difractograma de la muestra. Finalmente, calentamos la muestra a una velocidad de 0.1 K/s hasta temperatura ambiente y una hora más tarde realizamos el último difractograma a la muestra. Los difractogramas obtenidos para el $C_{12}MIM-PF_6$ se muestran en la figura 5.61.

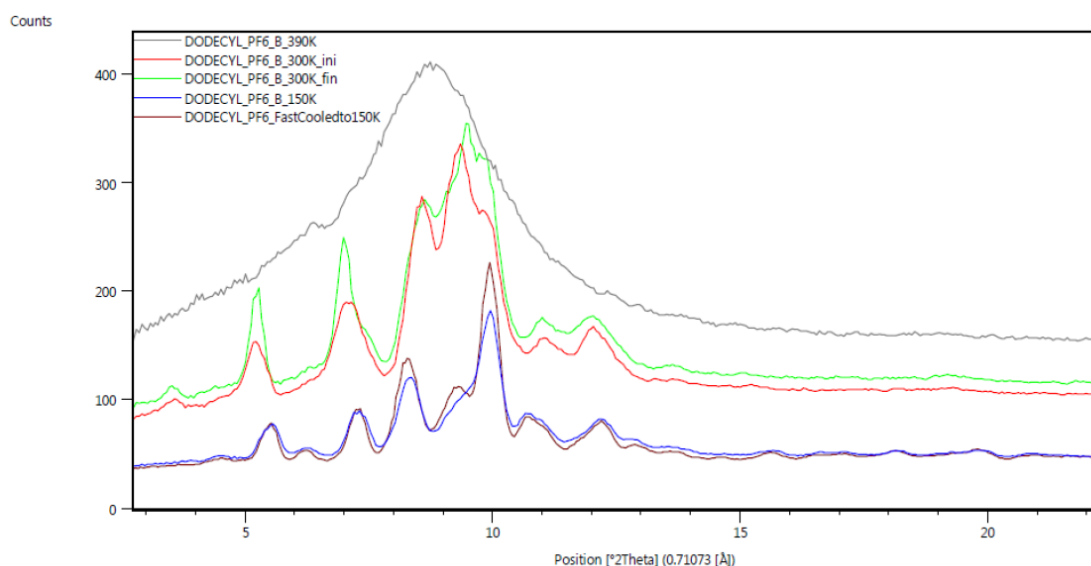


Fig 5.61. Comparación entre los diferentes difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para el $C_{12}MIM-PF_6$

En esta gráfica se representan los resultados para el $C_{12}MIM-PF_6$ a temperatura ambiente (rojo), después de fundir la muestra a 390K (gris), tras congelar la muestra con una rampa de enfriamiento rápida (púrpura) y con una rampa de enfriamiento lenta (azul) ambas a 150 K y el último barrido realizado a 300 K tras finalizar el proceso térmico (verde). En todo este proceso se observan tres hechos importantes:

1. La microestructura de la muestra se mantiene tras concluir el proceso térmico al que ha sido sometida.

2. La muestra cristaliza con las dos rampas de enfriamiento estudiadas y la celda unidad no cambia apreciablemente de tamaño.
3. La microestructura de la muestra es similar a 150 K y 300 K, con una celda unidad ortorrómbica en la que los parámetros de celda a 150 K son ligeramente menores posiblemente debidos a la contracción térmica.

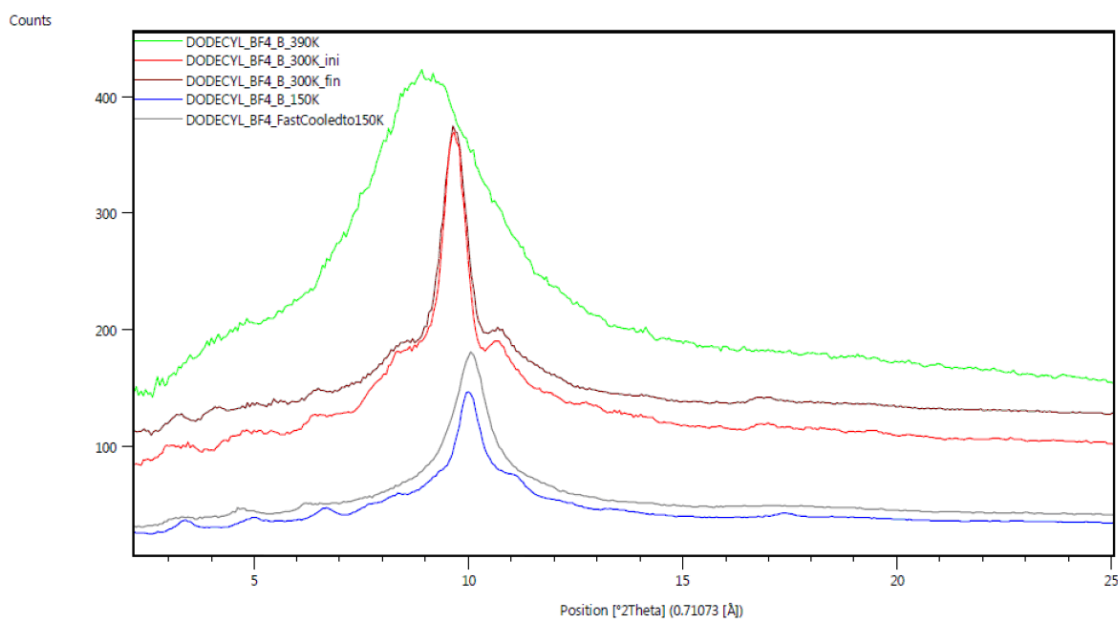


Fig 5.62. Difractograma del $C_{12}MIM-BF_4$ a diferentes temperaturas.

En esta gráfica se representan los resultados para el $C_{12}MIM-BF_4$ a temperatura ambiente (rojo), después de fundir la muestra a 390K (verde), tras congelar la muestra con una rampa de enfriamiento rápida (gris) y con una rampa de enfriamiento lenta (azul) ambas a 150 K y el último barrido realizado a 300 K tras finalizar el proceso térmico (marrón). Esta gráfica es similar a la anterior y no se observa un cambio de la estructura cristalina con la temperatura de tratamiento, ya que las variaciones de las posiciones de los picos que se observan en los difractogramas de ambiente con respecto a los de baja temperatura, pueden atribuirse, claramente, a contracciones térmicas de las celdillas elementales de los cristallitos (la mayoría de los picos principales se desplazan a ángulos mayores a medida que bajamos la temperatura: contracción de la métrica). Se puede observar que casi no hay diferencia entre la estructura a 150 K y 300 K y la formación de esta estructura es independiente de la rampa de temperatura aplicada al enfriar. Nuevamente, se observa que la estructura del líquido iónico se mantiene después de someterlo al proceso térmico.

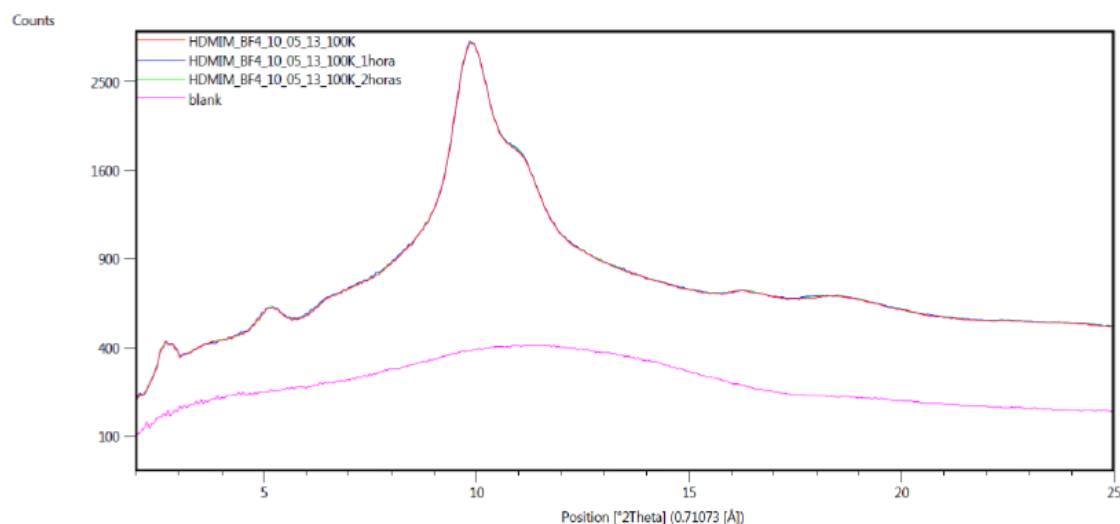


Fig 5.63. Evolución del difractograma del $C_{16}MIM-BF_4$ a 100K.

En la figura **5.63** hemos representado los difractogramas del $C_{16}MIM-BF_4$ según el tiempo de espera en baja temperatura, incluyendo el blanco del capilar. En la figura **5.64** representamos los difractogramas correspondientes con las medidas tomadas a 310K.

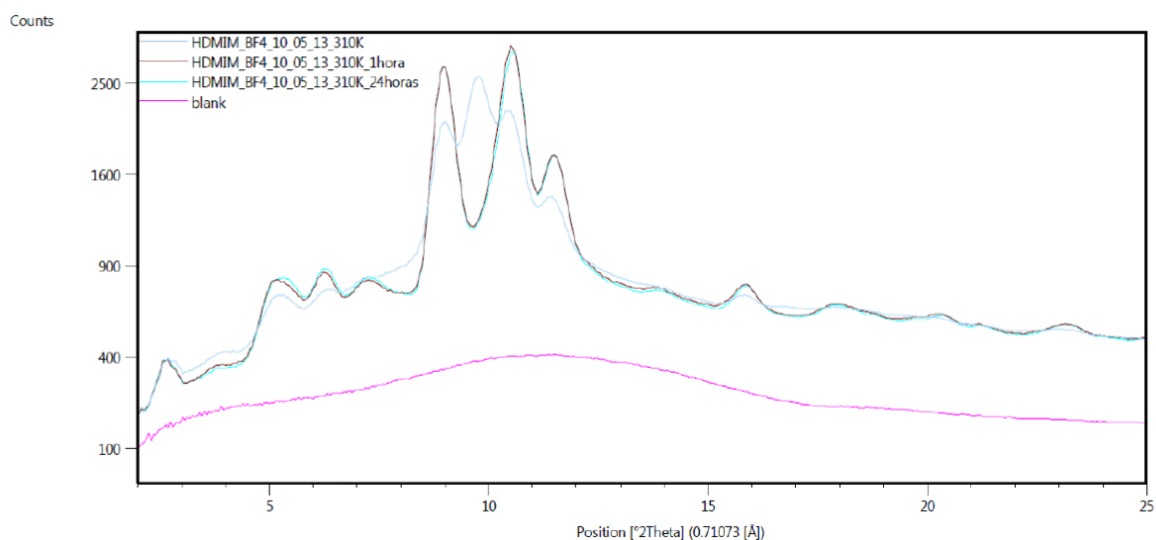


Fig 5.64. Evolución del difractograma del $C_{16}MIM-BF_4$ a 310K.

Por lo que parece, no se observa una variación estructural de las medidas realizadas a baja temperatura en el rango de tiempo, pero sí que se muestra una evolución clara de la estructura del sistema en la transición baja temperatura→ambiente y también se observa una transición a ambiente al esperar 1 hora, conservándose esta estructura tras esperar 24 horas.

Todas las evidencias reportadas sugieren fuertemente que los líquidos iónicos de la familia del catión imidazolio cristalizan en el sistema ortorrómbico, una cristalización que no se puede evitar, incluso con velocidades de enfriamiento de hasta 100 K / s, por lo que los líquidos iónicos estudiados no sufren ninguna transición vítrea en este régimen, contrariamente al consenso actual.

6. Conclusiones

Disoluciones acuosas de sales de aluminio y líquidos iónicos

En el presente trabajo presentamos en primer lugar medidas de conductividad eléctrica de disoluciones acuosas en función de la temperatura de algunos precursores de líquidos iónicos para familiarizarnos con su comportamiento y propiedades. Así, para las disoluciones acuosas de sales de aluminio hemos observado que poseen una conductividad eléctrica muy elevada a temperatura ambiente, lo que es fundamental para su posible utilización en aplicaciones electrolíticas. En las disoluciones estudiadas aparece un pico de máxima conductividad a una fracción molar muy similar en todos los casos. Una vez situados en el máximo de conductividad eléctrica, el tamaño del anión influye claramente y a mayor tamaño mayor valor de la misma, debido a su menor densidad superficial de carga. Con vistas a una posible utilización sería conveniente tener en cuenta este dato ya que llevando estas disoluciones a una fracción molar de Aluminio $x_{Al} \approx 0.026$ conseguiríamos dos ventajas importantes:

- 1- Rebaja del coste del producto al diluirlo con agua
- 2- Aumento esperado de la eficiencia del proceso debido a la mejora de la conductividad eléctrica entre dos y tres veces la disolución saturada.

Para justificar la presencia del pico en las disoluciones recurrimos a Molénat y su argumento fenomenológico. La presencia de este máximo se debe al equilibrio entre el incremento del número de portadores y el descenso de la movilidad iónica a medida que aumenta este número. A día de hoy, si se quiere conocer la posición del máximo para cada caso particular tan solo cabe realizar las mediciones en el laboratorio ya que no es posible predecirlo de manera teórica.

A partir de los datos de conductividad eléctrica podemos calcular la conductividad equivalente y se puede observar que tiene una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la concentración. Sorprendentemente esta relación es similar a la predicha por el modelo Debye-Huckel-Onsager, aunque este modelo solo sería válido para diluciones muy diluidas ($c_{eq} < 10^{-3}$ eq.mol L⁻¹) mientras que en nuestras disoluciones la relación llega a ser lineal hasta una concentración máxima en alguno de

los casos de $c_{eq} \sim 8 \text{ eq.mol L}^{-1}$. ¡ 10^3 veces superior al límite de validez del modelo teórico DHO!

Al representar los datos de conductividad eléctrica frente a la temperatura se puede ver que estos datos no cumplen la ley de Arrhenius. Debido a esto ajustamos las curvas obtenidas mediante una ecuación tipo Vogel-Tamman-Fulger (VTF), obteniendo unos ajustes de muy alta calidad.

Conductividad eléctrica en líquidos iónicos

Muchas de las aplicaciones industriales propuestas para los líquidos iónicos están relacionadas con su carácter único de sales fundidas a temperatura ambiente, lo que significa que son buenos conductores. La conductividad eléctrica es una de las características más importantes y prometedoras ya que son los únicos líquidos puros (excluyendo el mercurio) con una conductividad eléctrica a temperatura ambiente no despreciable (que se mueve en el rango de mS/cm).

La conductividad eléctrica se ve incrementada drásticamente al aumentar la temperatura, llegando a alcanzar en algunos casos valores 50 veces superiores en el rango de temperaturas en estado líquido. El tratamiento teórico de los datos experimentales nos permite indicar que todos ellos presentan un comportamiento del tipo VTF, ya que observamos que en todos los casos obtenemos un ajuste VTF de los datos experimentales muy bueno, con una desviación estándar que no supera en casi ningún caso el 5%.

Si comparamos esta ecuación semifenomenológica con la ecuación de Arrhenius, a partir de los parámetros de ajuste podemos obtener información relativa sobre algunos parámetros muy interesantes como la energía de activación necesaria para que un ión salte y ocupe un hueco libre vacío, la conductividad eléctrica a temperatura infinita o la temperatura a la que la movilidad se hace nula (temperatura de Vogel).

Debe notarse que los valores obtenidos de forma teórica para la temperatura de Vogel, T_0 , están muy por debajo de la mínima temperatura medida en el laboratorio. En cualquier caso es muy poco probable que a esas temperaturas la conductividad eléctrica pueda mostrarnos cualquier anomalía en su comportamiento debido a los bajos valores de esta magnitud al estar solidificados los LIs. Si lo que pretendiésemos fuese observar la temperatura de transición vítrea de manera experimental, lo habitual sería utilizar un DSC para poder determinar los cambios en la capacidad térmica que se producen en el

compuesto [Every, 2000], de todas formas en el laboratorio hemos analizado algunos líquidos iónicos con esta técnica y no se obtienen resultados satisfactorios ni reproducibles, por lo que no están incluidos en esta memoria.

Un hecho destacable es la aparición de histéresis térmica en casi todos los LIs estudiados, debido a la persistencia del estado líquido sobreenfriado hasta decenas de grados por debajo de su temperatura de fusión. Por lo general los fenómenos de histéresis se asocian a las transiciones de fase subyacentes en las que los cambios bruscos de algunas magnitudes físicas tienen lugar, así como absorción o liberación de energía en forma de calor latente. Los ciclos de histéresis están relacionados con la energía disipada o absorbido durante las transiciones de fase. Pensamos que la aparición o no de estos ciclos de histéresis y su forma dependen del grado de cristalinidad de cada uno de los compuestos.

Para el presente trabajo hemos variado los tamaños del anión y del catión para poder estudiar sus efectos sobre la conductividad eléctrica. De forma general podemos decir que:

1. Al mantener invariable el anión y modificar la cadena alquílica sustituyente de la posición uno en el catión imidazolio, en todos los casos se cumple que, a menor longitud de la cadena alquílica, mayor es su conductividad eléctrica.
2. Si mantenemos invariable el catión y modificamos el tamaño de la cadena alquílica del anión, la conductividad eléctrica disminuye a medida que aumenta esta cadena.
3. Las conductividades eléctricas de cada especie iónica dependen fuertemente del contraión presente.
4. Los resultados concuerdan con una teoría de pseudorred para la conductividad.

En líquidos iónicos con el mismo catión (imidazolio) pero aniones de diferente naturaleza (alquilsulfato, tetrafluoroborato, halógenos, tosilato) no se puede obtener ninguna relación clara entre el tamaño del anión y la conductividad, ya que, a temperatura ambiente, la conductividad eléctrica de los líquidos iónicos halogenados (los aniones de menor tamaño) es una de las menores obtenidas y comparable en valor con la conductividad del EMIM-tosilato (anión orgánico de tamaño muy superior).

Respecto a la variación que pueda haber en la conductividad eléctrica al variar los cationes nos encontramos con los siguientes casos:

1. Cation piridinio: Manteniendo como anión común el tetrafluoroborato, podemos comparar la conductividad eléctrica del imidazolio y el piridinio y se observa que poseen conductividades prácticamente iguales.
2. Cationes piperidinio y pirrolidinio: Manteniendo como anión común el bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, si comparamos su conductividad eléctrica nos encontramos con que la del pirrolidinio es superior a la del piperidinio.
3. Cation amonio: Manteniendo el nitrato como anión común, nos encontramos con que la conductividad iónica aumenta al disminuir la cadena alquílica sustituyente del catión.

En estos últimos hay que tener en cuenta que se analizaron pocas muestras y no podemos generalizar los resultados

Conductividad térmica en líquidos iónicos

En el presente trabajo hemos tratado de estudiar la influencia del tamaño del anión para la familia de los EMIM- C_nS y la influencia de la variación del tamaño del catión en la familia de los $C_nMIM-BF_4$. Debido al elevado volumen de compuesto necesario y a la dificultad técnica que acarrea la medida de este parámetro en estos líquidos iónicos no hemos realizado un número de medidas suficientes para poder observar ningún tipo de tendencia clara en la influencia de las variaciones en el tamaño del catión y del anión.

Densidad y viscosidad en líquidos iónicos

En el presente trabajo también presentamos medidas de la densidad y viscosidad de las familias de EMIM- C_nS , $C_nMIM-BF_4$ y nitratos de amonio (EAN, PAN y BAN). En el primero de los casos hemos observado que al aumentar el tamaño del anión la densidad se hace menor y aumenta la viscosidad. Con la segunda hemos podido comprobar experimentalmente que de la misma forma, al ir aumentando el tamaño del catión y manteniendo invariable el anión la densidad disminuye y la viscosidad se hace mayor.

Tras realizar el ajuste VTF de la viscosidad podemos concluir que la curva se adapta muy bien a los datos. Al comparar los valores de los ajustes VTF con los obtenidos a partir de la conductividad eléctrica, observamos que la temperatura de

Vogel es diferente. En todo caso, los valores del ajuste no son muy fiables ya que la curva VTF es muy flexible y, según que parámetro se minimice se ajustan bien las curvas pero con valores muy diferentes.

También hemos verificado experimentalmente la validez de la regla de Walden para los LIs donde estudiamos la viscosidad y la conductividad eléctrica.

Rayos X en líquidos iónicos

Respecto a la microestructura de líquidos iónicos pertenecientes a la familia del catión imidazolio y sólidos a temperatura ambiente, nuestros resultados confirman que no poseen estructura tipo vidrio, ya que todos los compuestos estudiados con rayos-X poseen estructura cristalina. Esta estructura cristalina se puede observar incluso tras fundir los LIs y dejarlos solidificar a temperatura ambiente, o utilizar rampas de enfriamiento de 100 K/s usando nitrógeno líquido. Aún variando las rampas de enfriamiento todo parece indicar que la estructura cristalina se mantiene similar. Todos los compuestos analizados cristalizan en una celda ortorrómbica con variaciones en los valores de cada parámetro en función del líquido del que se trate.

Globalmente

El análisis de las complejidades del panorama energético que da lugar a las dinámicas macroscópicas VTF junto con el orden cristalino microscópico observado sugieren que los resultados observados encajan en el marco de la teoría de pseudorred de Bahe-Varela. El desarrollo completo de dicho modelo teórico, aplicado a los líquidos iónicos está ahora en curso en el laboratorio del “Grupo Mesturas” de la UDC conjuntamente con el “Grupo de Nano Nanomateriais e Materia Branda” de la USC.

7. Bibliografía

- Adam G.; Gibbs, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glassforming liquids. *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 139-146.
- Afzal, W.; Liu, X.; Prausnitz, J.M. Solubilities of some gases in four imidazolium-based ionic liquids *J. Chem. Thermodyn.* 63 (2013) 88-94.
- Angell, C.A. Electrical Conductance of Ionic Liquids with Water Contents in the Range 0-80 mol%. *Aust. J. Chem.* 23 (1970a) 929-937.
- Angell, C.A.; Sare, E.J. Glass-Forming Composition Regions and Glass Transition Temperatures for Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Chem. Phys.* 52 (1970b) 1058-1068.
- Appleblat, A. Limiting conductances of electrolytes and the Walden product in mixed solvents in a phenomenological approach. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 7032-7044.
- Archer, D.G.; Widegren, J.A.; Kirklin, D.R.; Magee, J.W. Enthalpy of solution of 1-Octyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in water and in Aqueous Sodium Fluoride. *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1484-1491.
- Beigi, A.A.M.; Abdouss, M.; Yousefi, M.; Pourmortazavi, S.M.; Vahid, A. Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate) *J. Mol. Liq.* 177 (2013) 361-368.
- Bockris, J.; Reddy, A.K.N. *Electroquímica moderna.* (1979) Ed. Reverté. Barcelona
- Bou-Malham, I.; Letellier, P.; Turmine, M. Application of the Bahe's pseudo lattice-theory to water—1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate mixtures at 298.15 K: Part I: Autoprotolysis constants. *Talanta* 72 (2007a) 155–164.
- Bou-Malham, I.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. Part II: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory. *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007b) 1132-1143.
- Cabeza, O.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; Varela, L.M. Physical Properties of Binary Mixtures of ILs with Water and Ethanol. A Review. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches.* Alexander Kokorin Ed. In Tech. 5 (2011) 111-136.
- Carrete Montaña, J.; Conductividad térmica en líquidos iónicos: una aproximación pseudorreticular. Trabajo de licenciatura. (2011) Facultade de Física. Universidad de Santiago de Compostela.
- Carrete, J.; Méndez Morales, T.; García, M.; Vila, J.; Cabeza, O.; Gallego, L.J.; Varela, L.M. Thermal conductivity of ionic liquids: A pseudolattice approach. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1265-1273.
- Chaudhary, G. R.; Bansal, S.; Mehta, S. K.; Ahluwalia, A. S. Thermophysical and spectroscopic studies of room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in Tritons. *J. Chem. Thermodyn.* 50 (2012) 63-70.

- Chen, Q.-L.; Wu, K.-J.; He, C.-H. Thermal Conductivities of [EMIM][EtSO₄], [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH, [EMIM][EtSO₄] + H₂O, and [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH + H₂O at T = (283.15 to 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 2058-2064.
- Claes, P.; Loix, Y.; Glibert, Maximum de conductivite des solutions aqueuses d'electrolytes. *J. Electrochimica Acta* 28 (1983) 421-427.
- Collieu, A.M.; Powney, D.J. Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales. (1977) Editorial Reverté. Barcelona.
- Costa, A.J.L.; Esperança, J.M.S.S.; Marrucho, I.M.; Rebelo, L.P.N. Densities and Viscosities of 1-Ethyl-3-methylimidazolium n-Alkyl Sulfates. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3433-3441.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed. (1999) David R. Lide editor.
- Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S; Segade, L.; Franjo, C. & Cabeza, O. Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 278 (2009) 36-40.
- Debye, P.; Hückel, E. On the Theory of Electrolytes. I. Freezing Point Depression and Related Phenomena. *Phys. Z.* 24 (1923) 185-206.
- Drozd-Rzoska, A.; Rzoska, S.J.; Pawlus, S.; Martínez-García, J.C.; Tamarit, J.L. Evidence for critical-like behavior in ultraslowing glass-forming systems. *Phys. Rev. E* 82 (2010) 031501-031508.
- Every, H.; Bishop, A.G.; Forsyth, M.; D.R. MacFarlane. Ion diffusion in molten salt mixtures, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1279-1284.
- Fernandez, A.; Garcia, J.; Torrecilla, J.S.; Oliet, M.; Rodriguez, F. Volumetric, Transport and Surface Properties of [bmim][MeSO₄] and [emim][EtSO₄] Ionic Liquids As a Function of Temperature. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1518-1522.
- Fitchett, B.D.; Knepp, T.N.; Conboy, J.C. 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoro alkylsulfonyl)imide Water-Immiscible Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E219-E225.
- Fletcher, S.I.; Sillars, F.B.; Hudson, N.E.; Hall, P.J. Physical Properties of Selected Ionic Liquids for Use as Electrolytes and Other Industrial Applications. *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 778-782.
- Frank H.S.; Thompson, P.T. Fluctuations and the Limit of Validity of the Debye & Hückel Theory *J. Chem. Phys.* 31 (1959a) 1086-1095.
- Frank H. S.; Thompson P.T. *The Structure of Electrolyte Solutions*. W. J. Hamer, Ed., (1959b) John Wiley and Sons Inc., New York.
- Freire, M.G.; Neves, C.M.S.S.; Marrucho, I.M.; Coutinho, J.A.P.; Fernandes, A.M. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate counter ions in Imidazolium-based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 3744-3749.
- Froba, A.P.; Rausch, M.H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 2059-2077.

- Fulcher, G.S.; Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1952) 339-355.
- Fuoss, R.M.; Onsager, L.; Skinner, J. F. The conductance of symmetrical electrolytes V. The conductance equation. *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2581-2594.
- Gacino, F.M.; Regueira, T.; Lugo, L.; Comunas, M.J.P.; Fernandez, J. Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4984-4999.
- Galinski M.; A. Lewandoski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
- Garcia-Mardones, M.; Osorio, H. M.; Lafuente, C.; Gascon, I. Ionic Conductivities of Binary Mixtures Containing Pyridinium-Based Ionic Liquids and Alkanols. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1613-1620.
- Garcia-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romani, L. Excess enthalpy, density, and heat capacity for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids + water. *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 161-166.
- Gomez, E.; Gonzalez, B.; Calvar, N.; Tojo, E.; Dominguez, A. Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2096-2102.
- González-Salgado, D.; Sanmamed, Y.A.; Cerdeiriña, C.A.; Troncoso, J.; Romaní, L. Experimental determination of density of Room Temperatura Ionic Liquids using tube vibrating densimeter. (2005) 1st international congress on ionic liquids (COIL).
- Gordon, C.M.; Holbrey, J.D.; Kennedy A.R.; Seddon K.R.; Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2627-2636.
- Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22479-22487.
- Gu, Z.; Brennecke, J. F. Volume Expansivities and Isothermal Compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 339-345.
- Harned, H.S.; Owen, B.B. The physical chemistry of electrolyte solutions, 3 ed. Reinhold, New York (1958).
- Harris, K.R.; Kanakubo, M.; Woolf, L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2425-2430.
- Hecksher, T.; Nielsen, A.I.; Olsen, N.B.; Dyre, J.C. Little evidences for dynamic divergences in ultraviscous molecular liquids. *Nature Physics* 4 (2008) 737-741.
- Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. Clean products and processes 1 (1999) 223-236.
- Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2133-2139.

- Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry. ACS Symposium Series 818. Oxford Univ. Press. Washington (2002). R.D. Rogers y K. R. Seddon (Ed.).
- ISO 11357-2:Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC)-Part 2: Determination of glass transition temperature (1999).
- Ito K.; N. Nishina and H. Ohno, "Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts", *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1295-1298.
- IUPAC Ionic Liquids Database, IL Thermo (NIST SRD #147); National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2008. <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>.
- Izutsu K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions* (2009). Wiley-VCH.
- Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.* 8 (2006) 172-180.
- Jones, G.; Bollinger, G.M. The measurement of the conductance of electrolytes.1 iii. The design of cells. *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 411-451.
- Kanakubo, M.; Harris, K. R.; Tsuchihashi, N.; Ibuki, K.; Ueno, M. Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 414-420.
- Kermanpour, F.; Niakan, H. Z. Measurement and modeling the excess molar properties of binary mixtures of {[C6mim][BF4] + 3-amino-1-propanol} and {[C6mim][BF4] + isobutanol}: Application of Prigogine-Flory-Patterson theory. *J. Chem. Thermodyn.* (2012), 48, 129-139.
- Klomfar, J.; Souckova, M.; Patek, J. Buoyancy density measurements for 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate anion. *Fluid Phase Equilib.* (2009), 282, 31-37.
- Klomfar, J.; Souckova, M.; Patek, J. Volumetric properties: Specific density. *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4054-4057.
- Klug, O.; Lopatin, B. A. *New developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*, (1988) Elsevier.
- Kumar, A. Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. *J. Solution Chem.* 37 (2008) 203-214.
- Kirkwood, J. G.; Poirier, J. C. The Statistical Mechanical Basis of the Debye-Hückel Theory of Strong Electrolytes. *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 591-596.
- Larriba, M.; Garcia, S.; Garcia, J.; Torrecilla, J.S.; Rodriguez, F. Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonate and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate Ionic Liquids as a Function of Temperature. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3589-3597.
- Levine, I.N. *Fisicoquímica* (1993). Ed. Mc Graw Hill, Madrid.
- Li, J.-G.; Hu, Y.-F.; Ling, S.; Zhang, J.-Z. Physicochemical Properties of [C₆mim][PF₆] and [C₆mim][(C₂F₅)₃PF₃] Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3068-3072.

- MacFarlane D.R.; Sun, J.; Golding, P.; Meakin, P.; Forsyth, M. High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1271-1278.
- MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4164-4170.
- Mendez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L.J.; Varela, L.M. Molecular Dynamics Simulations of the Structural and Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Mixtures. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 11170–11182.
- Miller, D.P.; Conrad, P.B.; Fucito, S.; Corti, H.R.; De Pablo, J.J.; Electrical conductivity of supercooled aqueous mixtures of trehalose with sodium chloride. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10419-10425.
- Mokhtarani, B.; Mojtahedi, M.M.; Mortaheb, H.R.; Mafi, M.; Yazdani, F.; Sadeghian, F. Densities, Refractive Indices, and Viscosities of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Methyl-3-butylimidazolium Perchlorate and Their Binary Mixtures with Ethanol at Several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 677-682.
- Molénat J.; *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* (1969). 66, 825.
- Muhammad, A.; Mutalib, M. I. A.; Wilfred, C. D.; Murugesan, T.; Shafeeq, A. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide anions. *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1433-1438.
- Navia, P.; Troncoso, J.; Romani, L. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1369-1374.
- Nikitina, V.A.; Nazet, A.; Sonnleitner, T.; Buchner, R. Properties of Sodium Tetrafluoroborate Solutions in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3019-3025.
- Nishida, T.; Tashiro, Y.; Yamamoto, M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluorine Chem.* 120 (2003) 135-141.
- Ohno, H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. (2005) Wiley interscience.
- Okoturo, O.; Vander Noot, T.J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 167-181.
- Oleinikova, A.; Bonetti, M. Critical Behavior of the Electrical Conductivity of Concentrated Electrolytes: Ethylammonium Nitrate in n-Octanol Binary Mixture. *J. Solution Chem.* 31 (2002) 397-413.
- Reitz, J.R.; Mildford, F.J.; Christy, R.W. *Fundamentos de la Teoría electromagnética*. (1996) Ed. Addison-Wesley Iberoamericana.
- Restolho, J.; Serro, A.P.; Mata, J.L.; Saramago, B. Viscosity and Surface Tension of 1-Ethanol-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate over a Wide Temperature Range. *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 950-955.

- Reyes, G.; Cartes, M.; Rey-Castre, C.; Segura, H.; Mejia, A. Surface Tension of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate or 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with Argon and Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1203-1211.
- Rilo, E.; Medida de propiedades físicas de líquidos iónicos y de sus mezclas con agua y etanol. (2011) Tesis Doctoral. Universidade da Coruña.
- Rius y Miró. Introducción a la electroquímica. (1922) Ed Calpe. Madrid.
- Robin, D.R.; Kenneth, R.S.; Volkov, S. Green Industrial Applications of Ionic Liquids. (2000). Kluwer Academic Publishers.
- Robinson, R.A.; Stokes, R. H. Electrolyte Solutions, (1959) Ed. Butterworths Londres.
- Rodriguez, H.; Brennecke, J.F. Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2145-2155.
- Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B* 192 (1993) 55-69.
- Sanchez, L.G.; Espel, J.R.; Onink, F.; Meindersma, G.W.; De Haan, A.B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids (2009) *J. Chem. Eng. Data* 54, 2803-2812.
- Sanders J.R.; E. H. Ward, Charles L. Hussey, J. *Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology* 133 (1986) 325-330.
- Sanmamed, Y.A.; Gonzalez-Salagado, D.; Troncoso, J.; Cerdeirina, C.A.; Romani, L. Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry. *Fluid Phase Equilib.* 252 (2007) 96-102.
- Santos, L.M.N.B.F.; Canongia Lopes, J.; Coutinho, J.; Esperança, J.M.S.S.; Gomes L.R.; Marrucho, I.M.; Rebelo, L.P.N.; Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 284-285.
- Sastry, S.; The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids. *Nature* 409 (2001) 164-167.
- Schmidt, H.; Stephan, M.; Safarov, J.; Kul, I.; Nocke, J.; Abdulagatov, I.M.; Hassel, E. Experimental study of the density and viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate. *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 68-75.
- Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H.J. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot . *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1784-1788.
- Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres M.J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275-2287.
- Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M.J. Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids (2002) *ACS Symp. Ser.* 819, 34-49.

- Seki, S.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Umebayashi, Y.; Serizawa, N.; Takei, K.; Miyashiro, H. Comprehensive Refractive Index Property for Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2211-2216.
- Shamsipur, M.; Beigi, A.A.M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S.M.; Irandoust, M. Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide. *J. Mol. Liq.* 157 (2010) 43-50.
- Soriano, A.N.; Doma Jr., B.T.; Li, M.-H. Measurements of the density and refractive index for 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 301-307.
- Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 472-479.
- Stoppa, A.; Zech, O.; Kunz, W.; Buchner, R. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (-35 to 195) deg C. A. Variation of Cation s Alkyl Chain *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1768-1773.
- Suojiang, Z.; Ning, S.; Xuezhong H.; Xingmei, L.; Xiangping Z. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006) 1-1475.
- Tamman, G.; Hesse W.; Die Abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245-257.
- Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M.A.B.H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593-19600.
- Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Bao, Q.; Yokoyama, C. Viscosity and Thermal Conductivity of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Octyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at Pressures up to 20 Mpa. *Int. J. Thermophys.* 33 (2012) 959-969.
- UNEP IE Ozone Action Programme.
- Vakili-Nezhaad, G.; Vatani, M.; Asghari, M.; Ashour, I. Effect of temperature on the physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with thiocyanate and tetrafluoroborate anions, and 1-hexyl-3-methylimidazolium with tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions. *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 148-154.
- Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim. Acta* 425 (2005) 181-188.
- Varela L.M.; Carrete, J.; García, M.; Gallego, L.J.; Turmine, M.; Rilo, E.; Cabeza, O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity. *Fluid Phase Equilibria* 298 (2010) 280-286.
- Varela, L.M.; García, M.; Sarmiento, F.; Atwood, D.; Mosquera, V. Pseudolattice theory of strong electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 6415-6419.
- Varela, L.M.; Carrete, J.; García, M.; Rodríguez, J.R.; Gallego, L.J.; Turmine, M.; Cabeza, O.; Pseudolattice theory of ionic liquids, in *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*. (2011) Edited by A. Kokorin. InTech.

- Videa M.; Wu Xu; Gell, B.; Marzke R.; Angell, C.A. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 1352.
- Vila, J.; Rilo, E.; Segade, L.; Cabeza, O.; Varela L.M. Electrical conductivity of aqueous solutions of aluminum salts. *Phys Rev. E* 71 (2005) 031201-8.
- Vila J.; Rilo, E.; Freire, S.; Varela, L.M.; Franjo, C.; Cabeza O.; Jiménez, E. Conductividad eléctrica de disoluciones acuosas halogenadas de Aluminio en La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química. (2004). Eds José A. Ibañez Mengual, Ramón P. Valerdi y José A. García Gamuz.
- Vila, J.; Ginés, P.; Pico, J.M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids. Evidence of Vogel-Taman-Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.* 242 (2006)141-146.
- Vila, J.; Ginés, P.; Rilo, E.; Varela L.M.; Cabeza, O. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib.* 247 (2006) 32-39.
- Vila, J.; Fernandez-Castro, B.; Rilo, E.; Carrete, J.; Domínguez-Pérez, M.; Rodríguez, J.R.; García, M.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Liquid-solid-liquid phase transition hysteresis loop in the ionic conductivity of ten imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 320 (2012) 1-10.
- Vogel, H., Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* 22 (1921) 645-646.
- Walden, P. Über organische Lösungs-und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhag mit dem Leitvermögen. *Z. Phys. Chem.* 55 (1906) 207-246.
- Walden, P. Über die Molekulargröße leitfähigkeit einiger geschmolzenen salze. *Bul. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* 68 (1914) 405-422.
- Wang, J.-Y.; Zhao, F.-Y.; Liu, Y.-M.; Wang, X.-L.; Hu, Y.-Q. Thermophysical properties of pure 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate and its binary mixtures with alcohols. *Fluid Phase Equilib.* 305 (2011) 114-120.
- Wasserschheid, P.; Welton, T. (Eds). *Ionic liquid in synthesis.* (2003) Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- Xu, W.; Cooper, E.I.; Angell, C.A. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170-6178.
- Xu, Y. Volumetric, viscosity, and electrical conductivity properties of aqueous solutions of two n-butylammonium-based protic ionic liquids at several temperaturas. *J.Chem. Thermodyn.* 64 (2013) 126-133.
- Yang, J.-Z.; Lu, X.-M.; Gui, J.-S.; Xu, W.-G.; Li, H.-W. Volumetric properties of room temperature ionic liquid. The concentrated aqueous solutions of {1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate + water} in a temperature range of 278.2 K to 338.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 1250-1255.
- Yu, Y.-H.; Soriano, A. N.; Li, M.-H. Heat capacities and electrical conductivities of 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Thermochim. Acta* 482 (2009) 42-48.

Zhang, S. et al., in Ionic liquids. Physicochemical properties. (2009) Elsevier, Amsterdam.

7. Anexo I

Electrical conductivity of aqueous solutions of aluminum salts

J. Vila,¹ E. Rilo,¹ L. Segade,¹ O. Cabeza,^{1,*} and L. M. Varela²

¹*Departamento de Física, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, 15071 A Coruña, Spain*

²*Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15706 Santiago de Compostela, Spain*

(Received 20 August 2004; published 17 March 2005)

We present experimental measurements of the specific electrical conductivity (σ) in aqueous solutions of aluminum salts at different temperatures, covering all salt concentrations from saturation to infinite dilution. The salts employed were AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, which present a 1:3 relationship between the electrical charges of anion and cation. In addition, we have measured the density in all ranges of concentrations of the four aqueous electrolyte solutions at 298.15 K. The measured densities show an almost linear behavior with concentration, and we have fitted it to a second order polynomial with very high degree of approximation. The measurement of the specific conductivity at constant temperature reveals the existence of maxima in the conductivity vs concentration curves at molar concentrations around 1.5M for the three halide solutions studied, and at approximately 2M for the nitrate. We present a theoretical foundation for the existence of these maxima, based on the classical Debye-Hückel-Onsager hydrodynamic mean-field framework for electrical transport and its high concentration extensions, and also a brief consideration of ionic frictional coefficients using mode-coupling theory. We also found that the calculated values of the equivalent conductance vary in an approximately linear way with the square root of the concentration at concentrations as high as those where the maximum of σ appears. Finally, and for completeness, we have measured the temperature dependence of the electrical conductivity at selected concentrations from 283 to 353 K, and performed a fit to an exponential equation of the Vogel-Fulcher-Tamman type. The values of the calculated temperatures of null mobility of the four salts are reported.

DOI: 10.1103/PhysRevE.71.031201

PACS number(s): 72.80.-r, 72.60.+g, 72.10.-d, 82.45.Gj

INTRODUCTION

The study of the electrical conductivity of electrolyte solutions has become again an important research matter. This is because, from the practical point of view, the recent discovery of many potential applications of ionic liquids (molten salts at ambient temperature) demands the knowledge of the electrical conductivity magnitude for many purposes, both for pure ionic liquids and for their aqueous solutions [1,2]. Many of the most interesting ionic liquids proposed for practical applications are based on Al salts, and so the study of the electrical behavior of these salts in aqueous solutions (and in general, of all electrolytes with a 1:3 relationship between anion and cation charges) is attracting increasing doses of attention. In parallel, theoretical studies of transport properties of electrolyte solutions (particularly of 1:3 and other types of highly asymmetric electrolytes) are the object of renewed interest.

After intense experimental work during the late 19th century, theoretical studies of the electrical conductivity of electrolyte solutions began with the work of Arrhenius, and they suffered a great impulse with the advent of the Debye-Hückel (DH) mean-field statistical equilibrium theory of primitive model (PM) electrolyte solutions [3]. Based on this equilibrium picture of electrolytes, Onsager and Fuoss [4] formulated a hydrodynamic theory of ionic transport in the first half of the last century [3–8]. This is one of the oldest

problems in physical chemistry and has been widely treated in literature for both the static and the frequency-dependent regimes. In the classical Debye-Hückel-Onsager (DHO) theory [9], hydrodynamic equations of motion are combined with the DH equilibrium theory for calculating the transport coefficients of electrolyte solutions. This formalism is based on the assumptions that the ions undergo Brownian motion and that the DH equilibrium distribution functions are preserved under weak external fields. On the basis of these assumptions DHO formalism made important contributions to transport theory of electrolytes, particularly the celebrated Onsager limiting law of conductance that allowed the understanding of years of experimental research. DHO treatment was soon generalized by Debye and Falkenhagen [10] to account for the effect of high frequency fields on the conductance and dielectric constant of the fluid. In addition, Joos and Blumentritt [11] analyzed the effect of high intensity fields on electrolytic conductance, the so-called Wien effect.

The classical DHO theory was derived under mean-field conditions and for highly diluted solutions, so it is not expected to be accurate for finite concentrations. Many strategies have been developed to improve the DHO limiting predictions including ionic association and purely empirical results [5,6]. Transport properties are directly related to equilibrium properties of the solution, and the equilibrium distribution functions determine the dynamic behavior of the medium. Consequently, any improvement in the equilibrium distributions of the media must yield modifications in the related transport theory formalism. The old linear response DHO theory based on the extension of the DH equilibrium theory to transport phenomena has been recently improved

*FAX: +34 981 167065. Email address: oscabe@udc.es

using more accurate pair distribution functions. These include the mean-spherical approximation (MSA) for both the restricted primitive model [12,13] and the unrestricted primitive model (PM, different ionic sizes) [14–17]. These equilibrium theories are extensions of the hard core DH theory which satisfy the Stillinger-Lovett second moment condition [18] and have been shown to provide more accurate expressions for the thermodynamics and transport coefficients of electrolyte systems. However, to our knowledge, no maxima in the conductivity concentration curves are predicted in the concentration range analyzed in these schemes.

Recently, DHO transport formalism has been combined with the formally exact dressed-ion theory equilibrium structural model of the fluid [19–21] to derive transport equations, giving rise to the so called dressed-ion transport theory derived in the late 1990s by Varela *et al.* [22,23]. In this formalism, the ionic charges and screening length of the fluid are replaced by renormalized values at finite concentrations, and the latter are evaluated using a modified version of the MSA equilibrium structural model [21]. The renormalized charges act as kinetic agents in the transport process and this allows the extension of the mean-field predictions to fairly high concentrations (for an extensive review of formally exact mean-field theories of ionic fluids see Ref. [24] and references therein).

In recent years, attention has been focused again on finding new fully microscopic theoretical models of ionic microscopic dynamics applicable throughout all the concentration range using mode-coupling (MC) theory and density functional techniques [19]. However, these theories provide highly formal expressions that are mainly indicated for simple 1:1 electrolyte solution, so the development of a complete theoretical framework of electrolyte transport is still an open question.

In this paper we present the experimental measurement of the specific electrical conductivity and density in aqueous solutions of aluminum salts at 298.15 K and atmospheric pressure, covering all range of concentrations, from saturation to highly dilute solutions. We have measured both magnitudes for aqueous solutions of AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Also, we have measured the temperature behavior of the conductivity for selected concentrations from 283 to 353 K. Let us note that, to our knowledge, in spite of the great amount of results on the electrical conductivity of aqueous solutions of electrolytic salts (see Refs. [5,6] and references therein, and [21–23] for particular studies on conductivity maxima of several salts), the results published here for the conductivity of aluminum salts with monovalent anions in the whole concentration regime up to saturation seem to have not been previously published. Moreover, we report here the calculated null mobility temperatures of aluminum halides and nitrate, at which the diffusivity of the solutions vanishes, indicating that the systems have lost their liquidlike (intensive) thermodynamic and flow properties, which is highly related to the occurrence of conductivity maxima.

THEORETICAL SECTION

The existence of maxima in the conductivity vs concentration curves is a general feature of normal electrolyte solu-

tions, and has been widely reported in literature for both aqueous [25–27] and nonaqueous [28] solutions. Conductivity maxima have been reported even for ionic surfactant solutions in nonaqueous solvents [29]. The ability of electrolyte solutions to carry current would be expected to increase with the volume density of charge carriers in solutions. Nevertheless, it always peaks at high enough concentrations for aqueous solutions [2] due to the attenuation of the ionic mobility associated with the concentration-enhanced electrostatic interactions between the ions. Claes and co-workers [27] have pointed out the coincidence of the concentration of the conductivity maxima with the composition of the glass transition of electrolyte solutions, where the supercooled ionic solution splits into two immiscible phases [30,31]: a crystalline water-rich phase composed essentially of hydrogen-bonded pure water and a salt-rich vitreous phase formed by hydrated ions. The glass transition temperature is approximately 10 K higher than the null mobility temperature in the Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) equation, commonly employed to describe transport properties in viscous fluids, and its behavior with ionic concentration varies depending on the region where the solution lies: for solutions whose concentration is higher than the concentration of the maximum of the conductivity-concentration curve, the glass transition temperature increases with concentration, and the opposite behavior is registered for solutions in the diluted regime. Angell [32] has related the appearance of the maxima in the conductivity-concentration curves to this breaking of the dependence of the glass transition temperature. According to this interpretation, the conductivity maximum would be indicative of the transition from a solution formed essentially by low-mobility hydrated ions to a hydrogen-bonded structured water regime in the bulk.

Despite much experimental evidence of conductivity maxima in aqueous electrolyte solutions, up to our knowledge, the only theoretical calculations reported in literature are those of Molénat [25], based on the conductivity definition and purely empirical evidence of electrolytic conductance behavior, and Angell [32], who used a relation between the equivalent conductance and concentration based on VFT theory. The phenomenological argument of Molénat rests completely on the monotonic decrease of ionic mobility vs concentration curves, and due to its simplicity and formal interest we shall briefly review it in this section.

The relation between conductivity and equivalent conductance is given by the well-known expression

$$\sigma = \Lambda c, \quad (1)$$

where c is the solute concentration expressed in equivalent moles per unit volume (i.e., the molar concentration divided by the chemical valence). Equation (1) is nothing but the definition of the equivalent conductance. Differentiating the above expression one obtains

$$d\sigma = c d\Lambda + \Lambda dc, \quad (2)$$

where the first term in Eq. (2) represents the effect of an increase of concentration on the ionic mobility, and the second term gives the effect of the charge density increase on the variation of the solution conductivity. Molénat employs

the experimentally observed decrease of $\Lambda(c)$ (equivalently, the decrease of ionic mobility) to justify the opposite sign of the terms of Eq. (2). At low concentrations, the charge density contribution of the first term of Eq. (2) dominates over the ionic mobility decrease, while at higher concentrations the decrease of ionic mobility predominates. This antagonistic behavior must lead to a cancellation of both effects at a definite concentration where both effects are equal in absolute value, identified by Molénat with the concentration of the conductivity maximum.

Molénat's argument, despite its formal power, is simple and completely qualitative, and its hypotheses must be clearly founded on theoretical grounds. Up to our knowledge, no quantitative results based on the classical DHO theory of electrolytic conductance or on more elaborate integral equations or molecular dynamical formalisms have been reported for conductivity maxima, and this is the main aim of the rest of this section.

When the ionic solution is perturbed by a homogeneous stationary electric field \vec{E} , the medium responds with the current density in the bulk,

$$\vec{j} = \sum_i n_i q_i \vec{v}_i = \sum_i n_i q_i \omega_i \vec{E}, \quad (3)$$

where the summation extends over all the species in solution. n_i , q_i , and ω_i are, respectively, the number density, the ionic charge, and the mobility of ions of species i . Using the microscopic Ohm's law one gets for the electrical specific conductivity

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \omega_i. \quad (4)$$

The total mobility of an ion of species i is the result of its mobility in the infinite dilution limit, ω_i^0 , where it only suffers interactions with the surrounding solvent molecules, as there are no other ions within a finite distance. The effect of the interionic interactions in solution, non-negligible at finite concentrations, is responsible for the introduction of concentration-dependent terms in the ionic mobility. The main consequences of the interaction between the electric charges of the ions are the electrophoretic effect and the relaxation effect [4–7]. The electrophoretic effect is due to the fact that the motion of an ion through a viscous medium distorts the velocity field around it as it tends to drag with it the solution in its vicinity and, therefore, the ions in its atmosphere do not move in a medium at rest. On the other hand, the relaxation effect is the result of the induction of a relaxation field by the distortion of the ionic atmosphere under the effect of the external field, and it is responsible for the relaxation of the system to equilibrium after the perturbation produced by the external force. Both phenomena are associated with the existence of long-ranged electrostatic interactions, and they reduce the mobility of the charged particles in the bulk fluid with respect to its limiting (ideal) value, so the macroscopic conductance of an ionic solution is expected to be a decreasing function of concentration.

Taking both phenomena into account, the total mobility of an ion of species i in solution is calculated in DHO formalism as [7]

$$\begin{aligned} \omega_i &= \omega_i^0 + \delta\omega_i^{electrof} + \delta\omega_i^{relax} \\ &= \omega_i^0 - \frac{k_D}{6\pi\eta} - \frac{\omega_i^0 |q_1 q_2|}{3\epsilon k_B T} \frac{q^*}{1 + \sqrt{q^*}} k_D. \end{aligned} \quad (5)$$

This result is generally referred to as the “limiting law for electrical conductance” [7] and its derivation was one of the great scientific achievements of its time. $k_B T$ is the thermal energy at absolute temperature T . On the other hand, ω_i^0 is the limiting mobility of ions of the species i , η is the viscosity, and ϵ is the dielectric constant of the solvent continuum (the classical theory rests on the primitive model of the solvent). k_D is Debye's screening parameter:

$$k_D^2 = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i q_i^2. \quad (6)$$

The parameter k_D contains the effect of the whole medium (reflecting the mean-field character of the DH formalism); as it is proportional to $n^{1/2}$ (and so to $c^{1/2}$) it controls the spatial range of the effective mean-field potential created by ion i in the bulk [3]:

$$\bar{\psi}_i(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon r} e^{-k_D r}. \quad (7)$$

Finally, the parameter q^* in Eq. (5) is given by

$$q^* = \frac{(q_1 \omega_1^0 - q_2 \omega_2^0)}{(q_1 - q_2)(\omega_1^0 - \omega_2^0)}. \quad (8)$$

As follows from Eq. (5), the correction to the infinite dilution mobility of an ion in a bulk solution is proportional to Debye's parameter or equivalently to the square root of concentration. Substitution of Eq. (5) into Eq. (4) leads to the low concentration behavior of the specific conductivity:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \left[\omega_i^0 - \frac{k_D}{6\pi\eta} - \frac{\omega_i^0 |q_1 q_2|}{3\epsilon k_B T} \frac{q^*}{1 + \sqrt{q^*}} k_D \right]. \quad (9)$$

In this result, the expression inside the brackets is a linearly decreasing function of $c^{1/2}$, while the ionic number density of species i grows linearly with concentration. Therefore, in the infinite dilution regime—the range where DHO expression (5) is valid—the function $\sigma(c)$ increases with c , in agreement with experimental results (see, for example, the extensive collection of data contained in Refs. [5,6]), and confirming Molénat's argument in the highly dilute regime.

However, the approximations involved in the derivation of the limiting law for electrical conductance in Eq. (5) (see Refs. [5,6] for details) limit its range of validity to concentrations up to $C \approx 0.001$ eq mol l^{-1} , so it is obvious that the limiting form of this formalism cannot be used for considerations valid up to the maximum of conductivity in electrolyte solutions. Curiously, Eq. (9) qualitatively predicts the existence of a maximum in the $\sigma(c)$ curve, although one cannot reasonably expect it to be quantitatively accurate, due to the intrinsically limiting character of the DHO formalism.

In addition, all the previously mentioned results that extend the original DHO results to finite concentrations predict, with more or less precision, a decrease of the ionic equivalent conductance for solutions of concentrations up to 1.0M, reflecting a decrease of the ionic mobility with increasing number of charge carriers, therefore confirming Molénat's argument up to these concentrations.

The above results concerning Molénat's argument must be confirmed using a fully microscopic theory for conductance of ions at finite concentrations. A nonphenomenological framework of ionic dynamics based on the MC theory of friction is due to Chandra and Bagchi (see [33] and references therein). In this work, time-dependent density functional theory and the MCT formalism are used to obtain self-consistent expressions for the ionic cloud fluctuations arising from the interaction of the moving ion with the surrounding ions, and for the electrophoretic term originating from the coupling of the ion velocity to the collective current mode of the ion atmosphere. In this framework, the Laplace transform of the microscopic electrolyte friction is given by [33,34]

$$\frac{1}{\delta\zeta_i(z)} = \frac{1}{\delta\zeta_{i,rel}(z)} + \frac{1}{\delta\zeta_{i,elect}(z)}, \quad (10)$$

where $\delta\zeta_{i,rel}(z)$ is the contribution of the interactions of the central ion of species i with the surrounding ions, and $\delta\zeta_{i,elect}(z)$ is a term of hydrodynamic origin due to the coupling of the tagged ion with the current velocity. Chandra and Bagchi obtained expressions of these friction coefficients using the mean-field self-consistent equilibrium structural model of electrolyte solutions due to Attard [18], and proved numerically that these coefficients are monotonically increasing functions of the ionic concentration in concentrated solutions, which implies a monotonic decrease of ionic mobility. This definitely confirms theoretically that maxima in conductivity-concentration curves must exist for electrolyte solutions at sufficiently high concentrations, although we still lack detailed quantitative expressions for the prediction of their actual values.

EXPERIMENTAL SECTION

The four chemicals used are all from Aldrich, and they present a purity better than a 98%, except for AlI_3 , which it is better than 95%. The water used to prepare the solutions has a milli-Q grade. The electrical conductivity data σ we present here have been measured using a conductimeter from Crison, model GLP31. We have employed a measurement cell suitable for the measured conductivity value (with a cell constant of $C=1 \text{ cm}^{-1}$, which has a resolution around 1%. This conductimeter uses an ac current of 4.5 V peak and 500 Hz frequency in the range of σ we measure. The use of an ac current and the fact that the electrodes are platinized allowed us to neglect the polarization effect in the electrodes [35]. Also, the capacitive effect that appears between the electrodes immersed in the conductivity liquid is minimized by the low frequency used, and so it can be ignored [35]. To regulate the temperature of the sample we use a Selecta thermostat, calibrated with an Anton Paar thermometer model

DT 100-30, which has a resolution of 0.1 K in the range of temperatures used. All data presented here have been measured several times in different samples to ensure reproducibility within 10% in absolute value.

The measurement procedure has been described previously [36]. It was designed to obtain the maximum resolution and to avoid contamination of the samples. Before each measurement session the conductimeter is calibrated with two certified 0.01M and 0.1M KCl solution supplied by Crison. After the calibration, the measurement cell is washed with ethanol, and washed again later with a sample of the compound we are going to measure, we discard that sample and the measurement is performed with a new one. Finally, when the temperature of the sample is stable, we perform each single measurement as fast as possible (a few seconds) to minimize undesirable effects that would modify the measured values (such as self-heating of the samples, ionization in the electrodes, etc.) [35,37]. When measuring σ vs concentration dependence of the solution, we began with the saturated solution and dilute it adding selected quantities of milli-Q water to obtain the next concentration. In every step the sample is weighed to quantify tiny losses of mass and to correct concentration.

Densities of solutions were measured with an Anton-Paar DMA 60/602 vibrating tube densimeter, thermostated at $T=298.15\pm0.01 \text{ K}$ in a Haake F3 circulating-water bath. Immediately prior to each series of measurements, distilled water and heptane were used to calibrate the densimeter. Thus, we obtain an accuracy in the measured density better than 0.1 kg m^{-3} . Finally, all mixtures were prepared by mass using a Mettler AT 201 balance with an sensitivity of 10^{-3} g . The precision of the Al^{3+} concentration calculated is then estimated to be better than 10^{-3} .

It is interesting to note that the Al halide salts react with violence with the water, liberating to the atmosphere hydrogen halides. So the concentration is always referred to the Al^{3+} ion. Also, it is well known that the Al ion hydrolyzes in acid solutions, being thus in octahedral coordination with six water molecules, i.e., the $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ion, neutralized by the corresponding OH^- anions.

RESULTS AND DISCUSSION

As mentioned below, we measured the mass density (ρ) of all four solutions versus the Al^{3+} molar fraction (x) from infinite dilution up to saturation ($x\approx0.06$). The precision of the measurement was chosen to be $10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, and all the reported measurements were performed at a constant temperature of 298.15 K. In Fig. 1 we plot the obtained ρ vs x for the four solutions analyzed. In this figure (as in the rest of the figures presented in this paper), solid dots correspond to AlI_3 , open dots to AlBr_3 , solid squares to AlCl_3 , and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The resulting data were fitted to a second order polynomial equation of the form

$$\rho = A_2x^2 + A_1x + A_0. \quad (11)$$

The obtained A_i coefficients are shown in Table I, together with the corresponding regression factor R^2 . Let us note that A_0 corresponds to the density of milli-Q grade water used for

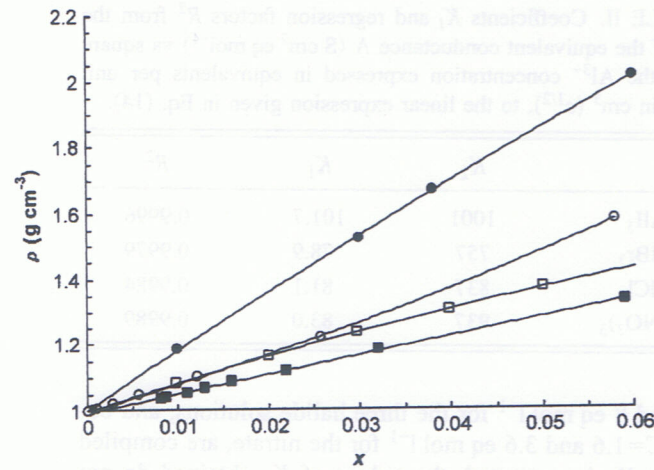


FIG. 1. Density (ρ) vs molar fraction of the Al^{3+} ion in the aqueous solution. Solid dots correspond to AlI_3 , open dots to AlBr_3 , solid squares to AlCl_3 , and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The line is the best fit of Eq. (11) to the data points. The parameters used appear in Table I.

calibration, and so their value is the same for all solutions. In Fig. 1, the solid curves represent the best fit of Eq. (11) with the A_i fitting parameters given in Table I. As observed, all ρ vs x curves are almost linear, mainly for solutions of AlCl_3 ; one of them is concave (solutions of AlBr_3), while the other two are convex [solutions of AlI_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]. From a practical point of view, Eq. (11) allows us to calculate the concentration C of the Al^{3+} cations in equivalent moles per liter (eq mol l^{-1}) units knowing its molar fraction x . In the case of Al^{3+} the unit eq mol l^{-1} corresponds to the molarity divided by 3. This last can be easily calculated with high precision by weight measurements.

In Fig. 2 we present the measured concentration dependence of the specific electrical conductivity σ vs C for the four studied salts in all the range of concentration, up to saturation. As can be observed in that plot, there appears a peak in the four σ vs C curves at around the same value of $C \approx 4.5 \text{ eq mol l}^{-1}$, except for $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ which presents its maximum at a slightly higher concentration $C \approx 6 \text{ eq mol l}^{-1}$. As shown in Fig. 2 the concentration of the maximum is only slightly influenced by the size of the anion, which is reasonable if one takes into account the low hydration of the anionic species. In addition, the value of the conductivity at the maximum increases with the anion size [except again for $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ which presents the biggest anion size and the lowest σ value]. These results are in apparent

TABLE I. Coefficients A_i and regression factors R^2 from the fitting of the density ρ (g cm^{-3}) vs the molar fraction of Al^{3+} (x) to a second order polynomial given by Eq. (11).

	A_2	A_1	A_0	R^2
AlI_3	-30.3	18.7	0.9970	0.9999
AlBr_3	37.2	7.9	0.9970	0.9998
AlCl_3	4.0	5.5	0.9970	0.9991
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-28.4	8.9	0.9970	1.0000

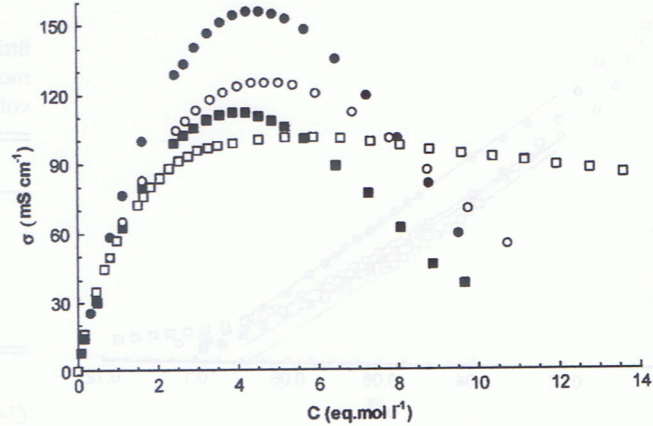


FIG. 2. Electrical conductivity (σ) vs concentration of the Al^{3+} ion in the aqueous solution (in eq mol per liter , i.e., the molarity divided by 3). Solid dots correspond to AlI_3 , open dots to AlBr_3 , solid squares to AlCl_3 , and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

contradiction with the Nernst-Einstein equation

$$\Lambda_i = \frac{D_i q_i N_A}{k_B T}, \quad (12)$$

where N_A is Avogadro's number. The above result attributes a higher conductivity to species of higher diffusion coefficient D_i . The diffusion coefficient for spherical ions of radius r_i may be related to the solvent's viscosity η by the Stokes-Einstein equation

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}. \quad (13)$$

Thus, one would expect that the salts with the bigger anions would show a lower conductivity, contrary to experimental evidence near the maxima. However, one should bear in mind that the Nernst-Einstein equation is valid only if no perturbation of the ionic fluxes by other ionic species exists, so, given the infinite range of the ionic interaction, the law is valid only for infinitely diluted ionic solutions, where the four solutions present a very similar conductivity. Thus, no contradiction exists, but one must explain the behavior of the curves in the vicinity of the specific conductivity peaks. This behavior can be understood if one considers that the hydration of the anionic species increases as the electronegativity increases, so the hydration of the chlorides is less negative than that of the iodides and bromides. Thus, the chlorides are expected to be less mobile than bromides or iodides at low but otherwise finite concentrations. Water molecules have higher mobilities in the neighborhood of Br^- or I^- than near Cl^- so viscosity forces opposing ionic diffusion are lower for the former ionic species.

It is also noteworthy that the above behavior is inverted in the vicinity of saturation, according to previous results reported by Molénat [25]. At saturation, the σ value of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ is the highest, while the order between iodide and bromide is inverted with respect to that in the maxima. Chloride presents the lowest σ value until saturation, although it is apparent that its specific conductivity would also surpass

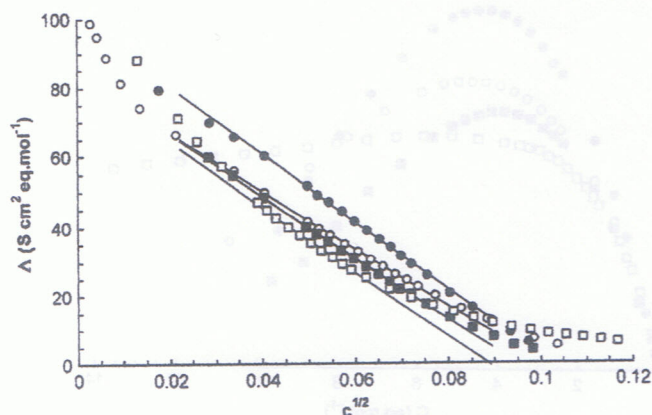


FIG. 3. Equivalent conductance (Λ) vs square root of the concentration of the Al^{3+} ion in the aqueous solution (in eq mol per cm^3 , i.e., the molarity divided by 3000). Solid dots correspond to AlI_3 , open dots to AlBr_3 , solid squares to AlCl_3 , and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The straight lines represent Eq. (14) with the parameters given in Table II. That equation was fitted to the data around the concentration where the peak in the conductivity appears. See text for details.

the values of the other halides at higher concentrations. At these concentrations, the spheres of influence of the ions are considerably interpenetrated, so the interionic interactions become predominant, reducing drastically the mobility of the ions, which are forced to remain in almost fixed equilibrium positions. Under these circumstances, the strongly negatively hydrated iodide anions are the less mobile, and the opposite behavior is expected for chlorides. On the other hand, a qualitative explanation for the conductivity at the saturation of nitrate comes from the fact that, while halide salts react violently with water (in a different manner for each of them), the nitrate does not. So the concentration of free anions in the aluminum nitrate solution is higher than that for the halide solutions, which even present lower total anion concentrations at saturation.

In Fig. 3 we present the equivalent conductance ($\Lambda = \sigma/C$) of the four solutions studied vs the square root of the Al^{3+} concentration expressed in equivalents per cm^3 ($c^{1/2}$), covering all range of concentrations measured. We observe an approximately linear behavior of Λ with the square root of concentration in the range of concentrations where maxima in σ appeared, which can be fitted by an equation of the form

$$\Lambda = K_1 - K_2 c^{1/2} \quad (14)$$

where K_i are positive constants. Surprisingly, this linear relationship is similar to that predicted by the conventional DHO model given by Eq. (9). As mentioned above, the DHO model is valid only for very low concentrations ($C < 10^{-3}$ eq mol l^{-1}), where we have not enough measurements to apply it. However, we observe in Fig. 3 that Λ vs $c^{1/2}$ for the four solutions is approximately linear for concentrations up to $C \approx 8$ eq mol l^{-1} , a range where the concentrations of the maxima in σ of our solutions are contained (see Fig. 2). The obtained values of the best fitting of Eq. (12) between

TABLE II. Coefficients K_i and regression factors R^2 from the fitting of the equivalent conductance Λ ($\text{S cm}^2 \text{ eq mol}^{-1}$) vs square root of the Al^{3+} concentration expressed in equivalents per unit volume in cm^3 ($c^{1/2}$), to the linear expression given in Eq. (14).

	K_2	K_1	R^2
AlI_3	1001	101.7	0.9996
AlBr_3	757	78.9	0.9979
AlCl_3	837	81.1	0.9984
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	937	83.0	0.9989

$C=2$ and 8 eq mol l^{-1} for the three halide solutions, and between $C=1.6$ and 3.6 eq mol l^{-1} for the nitrate, are compiled in Table II. As expected, the values of K_1 obtained do not correspond with the corresponding equivalent conductance at infinite dilution, Λ_0 , of the salts used [38], because that value would have to be obtained by fitting infinitely diluted solutions. It is noteworthy that the obtained values of K_1 and of K_2 are of the same order for the four solutions, and the quality of the linear fit is fine in all cases, according to the value of the regression factor R^2 for each fit (also included in Table II).

Finally, we analyzed the temperature dependence of σ for selected concentrations of the four solutions from 283 to 353 K. For this purpose, we measured σ for the most diluted solution of AlI_3 (that with $C=0.32$ eq mol l^{-1}), the saturated one of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($C=13.6$ eq mol l^{-1}) and for the concentration where the conductivity maxima are registered for the solution of AlBr_3 ($C=4.37$ eq mol l^{-1}). For the AlCl_3 solution we have measured the temperature dependence of four solutions: the diluted one ($C=0.50$ eq mol l^{-1}), at a concentration that is half that where the peak in σ appears ($C=2.12$), that of the peak ($C=4.25$), and for the saturated solution ($C=9.67$). Note that C is obviously a temperature-dependent magnitude, and consequently, for reproducibility purposes, we outline that these values of C correspond to those measured at 298.15 K. In Fig. 4 we plot the measured σ vs T curves for the four aqueous solutions (in the case of AlCl_3 we plot only the saturated solution). Although the observed temperature behavior is nearly linear, a curvature appears. In Fig. 5 we show the Arrhenius plot of the calculated $\ln \sigma$ vs T^{-1} , where we observe that the temperature dependence of the conductivity does not obey the Arrhenius law, i.e., $\ln \sigma(T) \propto A/T$. The curvature of the presented curves must be accounted for using the VFT function [39]

$$\sigma(T) = A e^{-BT_0/(T-T_0)}, \quad (15)$$

where A and B are fitting parameters and T_0 represents the temperature of null mobility, at which the diffusivity of the ions in the solution vanishes. All the temperature dependence is placed in the mobility term in the exponential. The obtained fit of the data points to Eq. (15) appears in Fig. 5 for the selected concentrations chosen for each solution. The values of the different coefficients of Eq. (15) obtained from the best fit of the data appears in Table III, where we included the standard deviation s of each fit. However, due to the particular form of the Einstein mobility relation $D \approx \sigma T$,

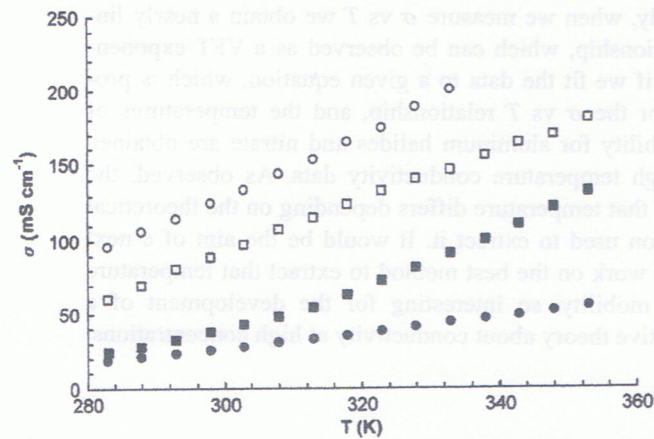


FIG. 4. Electrical conductivity (σ) vs temperature for selected concentrations. Solid dots correspond to AlI_3 ($C=0.32$), open dots to AlBr_3 ($C=4.73$), solid squares to AlCl_3 ($C=9.67$) and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($C=13.6$). C is in units of eq mol per liter, i.e., the molarity divided by 3.

conductivity data are often fitted to the equation [39]

$$\sigma(T) = \frac{A'}{T} e^{-B'T'_0/(T-T'_0)} \quad (16)$$

Obviously, for high temperature data (those obtained for temperatures well above the null mobility temperature) the preexponential factor has a strong effect. The corresponding values of the positive constants A' and B' and the null mobility temperature T'_0 for the systems under scrutiny in this paper obtained from the best fit of Eq. (16) to the measured data appear in Table IV, where we also include the corresponding standard deviation s , indicative of the quality of the fit. The value of T'_0 is related to the temperature of the glass transition T_g at which the supercooled electrolyte solutions undergo a demixing into two phases, as we mentioned previously, losing their liquidlike thermodynamic and flow

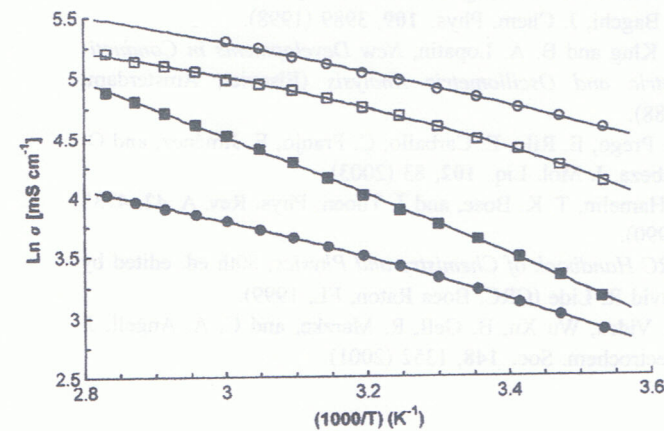


FIG. 5. Logarithm of the electrical conductivity ($\ln \sigma$) vs inverse of temperature for the same concentrations as in Fig. 4. Solid dots correspond to AlI_3 , open dots to AlBr_3 , solid squares to AlCl_3 , and open squares to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The lines correspond to the best fit of Eq. (15) to the data points with the constant parameters given in Table III.

TABLE III. Coefficients A and B , and T_0 , and regression factor s , from the fitting in a plot of the logarithm of conductivity $\ln[\sigma(\text{mS cm}^{-1})]$ vs inverse of temperature $(T-T_0)^{-1}$ (K) to the regression given in Eq. (15).

C (eq mol l^{-1})	A	BT_0	T_0 (K)	s
AlI_3 ($C=0.32$)	365.8	351.4	166.8	0.004
AlBr_3 ($C=4.73$)	1354.9	353.9	149.6	0.010
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($C=13.6$)	534.5	156.1	211.0	0.008
AlCl_3 ($C=0.50$)	17420.3	1290.1	87.9	0.012
AlCl_3 ($C=2.12$)	1000.0	687.25	96.7	0.012
AlCl_3 ($C=4.25$)	1586.4	553.5	107.6	0.007
AlCl_3 ($C=9.67$)	3636.0	678.2	149.4	0.022

properties [31,39]. As observed in Tables III and IV, the values of T_0 and T'_0 differ depending on the theoretical expression used, while both represent theoretically the same null mobility temperature. Also the fit is not very sensitive to the exact value of T_0 (or T'_0) due to the fact that the temperature interval analyzed is not enough large.

CONCLUSIONS

In this paper we reported the experimental measurement of the electrical conductivity of aqueous solutions of four Al salts throughout all the range of concentrations up to saturation. Previously, we measured the density of all solutions at different Al^{3+} molar fractions and constant temperature of 298.15 K in order to express the concentration in conventional molar units. The corresponding curves for the density show different behavior for the different salts, one being nearly linear, another convex, and two others concave. The conductivity vs concentration curves show that all salts present maxima, around $C=4.5$ eq mol l^{-1} for the halide salts, and at about $C=6$ eq mol l^{-1} for the nitrate. We present the simple foundations of the classical Molénat argument based on the classical DHO theory and its extensions for high concentrations, definitely showing that there must exist a maximum in the conductivity-concentration profiles of electrolyte solutions, due to the compensation of the contri-

TABLE IV. Coefficients A' and B' , and T'_0 , and regression factor s , from the fitting in a plot of the logarithm of conductivity $\ln[\sigma(\text{mS cm}^{-1})]$ vs inverse of temperature $(T-T'_0)^{-1}$ (K^{-1}) to the regression given in Eq. (16).

C (eq mol l^{-1})	A' (units of 10^3)	$B'T'_0$	T'_0 (K)	s
AlI_3 ($C=0.32$)	147.9	358.8	177.4	0.014
AlBr_3 ($C=4.73$)	205.4	150.1	212.3	0.019
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($C=13.6$)	4714.8	1296.7	48.8	0.037
AlCl_3 ($C=0.50$)	159.7	347.9	172.7	0.021
AlCl_3 ($C=2.12$)	159.7	149.0	214.8	0.042
AlCl_3 ($C=4.25$)	205.4	145.5	223.1	0.045
AlCl_3 ($C=9.67$)	150.3	162.14	233.4	0.108

butions of ion concentration and interionic interactions. From the conductivity data we calculated the equivalent conductance, and found that Λ follows a linear relationship with the square root of the concentration in the concentration range near the conductivity peak, the corresponding slopes being very similar for all the substances under study. This behavior surprisingly coincides with that predicted by the classical mean-field limiting theories, while we observe here linear relationships for concentrations around 10^3 times higher than the upper limit of validity of the theoretical DHO model.

Finally, when we measure σ vs T we obtain a nearly linear relationship, which can be observed as a VFT exponential law if we fit the data to a given equation, which is proposed for the σ vs T relationship, and the temperatures of null mobility for aluminum halides and nitrate are obtained from high temperature conductivity data. As observed, the value of that temperature differs depending on the theoretical expression used to extract it. It would be the aim of a next paper to work on the best method to extract that temperature of null mobility, so interesting for the development of a quantitative theory about conductivity at high concentrations.

- [1] T. Welton, *Chem. Rev.* (Washington, D.C.) **99**, 2071 (1999).
- [2] W. Xu and C. A. Angell, *Science* **302**, 422 (2003).
- [3] P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [4] L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).
- [5] H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3rd ed. (Reinhold, New York, 1958).
- [6] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Butterworths, London, 1959).
- [7] J. B. Hubbard, in *The Physics and Chemistry of Aqueous Ionic Solutions*, edited by M. C. Bellissent-Funel, NATO Advanced Studies Institute, Series B: Physics (Reidel, Dordrecht, 1987), pp. 95–128.
- [8] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Plenum, New York, 1998), Chap. 4.
- [9] The DHO classical formalism for ionic conductance has also been referred to with various other names in the literature: Fuoss-Onsager formalism, Debye-Falkenhagen-Onsager formalism, etc., corresponding to different combinations of the names of the main researchers involved in its original derivation.
- [10] P. Debye and H. Falkenhagen, *Phys. Z.* **29**, 121 (1928).
- [11] G. Joos and M. Blumentritt, *Phys. Z.* **28**, 836 (1927).
- [12] W. Ebeling and J. J. Rose, *J. Solution Chem.* **10**, 599 (1981).
- [13] W. Ebeling and M. J. Grigo, *J. Solution Chem.* **11**, 151 (1982).
- [14] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, *J. Phys. Chem.* **96**, 3833 (1992).
- [15] P. Turq, L. Blum, O. Bernard, and W. Kunz, *J. Phys. Chem.* **99**, 822 (1995).
- [16] S. Durand-Vidal, J. P. Simonin, P. Turq, and O. Bernard, *J. Phys. Chem.* **99**, 6733 (1995).
- [17] S. Durand-Vidal, P. Turq, O. Bernard, C. Treiner, and L. Blum, *Physica A* **231**, 123 (1996).
- [18] P. Attard, *Phys. Rev. E* **48**, 3604 (1993).
- [19] R. Kjellander and D. J. Mitchell, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 76 (1992).
- [20] R. Kjellander and D. J. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **101**, 603 (1994).
- [21] L. M. Varela, M. Pérez-Rodríguez, M. García, F. Sarmiento, and V. Mosquera, *J. Chem. Phys.* **109**, 1930 (1998).
- [22] L. M. Varela, C. Rega, M. Pérez-Rodríguez, M. García, V. Mosquera, and F. Sarmiento, *J. Chem. Phys.* **110**, 4483 (1999).
- [23] L. M. Varela, M. Pérez-Rodríguez, M. García, F. Sarmiento, and V. Mosquera, *J. Chem. Phys.* **111**, 10986 (1999).
- [24] L. M. Varela, M. García, and V. Mosquera, *Phys. Rep.* **382**, 1 (2003).
- [25] J. Molénat, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **66**, 825 (1969).
- [26] R. C. Sharma, R. K. Jain, and H. C. Gaur, *Electrochim. Acta* **24**, 139 (1979).
- [27] P. Claes, Y. Loix, and J. Glibert, *Electrochim. Acta* **28**, 421 (1983).
- [28] G. Herlem, B. Fahys, M. Herlem, and J-F. Penneau, *J. Solution Chem.* **28**, 223 (1999).
- [29] S. Dev, D. Das, and K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 339 (2004).
- [30] C. A. Angell and E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* **49**, 4713 (1968).
- [31] C. A. Angell and E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* **52**, 1058 (1970).
- [32] C. A. Angell, *Aust. J. Chem.* **23**, 929 (1970).
- [33] A. Chandra and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **110**, 10024 (1999).
- [34] B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **109**, 3989 (1998).
- [35] O. Klug and B. A. Lopatin, *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [36] M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez, and O. Cabeza, *J. Mol. Liq.* **102**, 83 (2003).
- [37] J. Hamelin, T. K. Bose, and J. Thoen, *Phys. Rev. A* **42**, 4735 (1990).
- [38] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed. edited by David R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 1999).
- [39] M. Videa, Wu Xu, B. Gell, R. Marzke, and C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **148**, 1352 (2001).

Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior

J. Vila^a, P. Ginés^a, J.M. Pico^a, C. Franjo^a, E. Jiménez^a, L.M. Varela^b, O. Cabeza^{a,*}

^a Dto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, 15072 A Coruña, Spain

^b Dpto. de Física de la Materia Condensada, Fac. de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

Received 3 November 2005; received in revised form 26 January 2006; accepted 27 January 2006

Abstract

We present measurements of the electrical conductivity versus temperature for six pure 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIM) based ionic liquids (ILs) at atmospheric pressure. The temperature range measured goes from 250 to 430 K, although the exact range for each IL varies depending on its melting and vaporisation temperatures. The data measured shows that the electrical conductivity value for all ILs, except EMIM-BF₄, increases more than 200 times for temperature increases of 180 K. We have also observed that the temperature dependence of the electrical conductivity for all measured ILs can be fitted with high precision with a Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) type equation. From the fitting parameters we will extract the activation energy and the glass transition temperature.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ionic liquids; Electrical conductivity; Temperature; 1-Ethyl-3-methyl imidazolium; Vogel–Tamman–Fulcher equation

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are composed solely by ions with melting points below room temperature (so “classical” high temperature molten salts are not included in this definition). Nowadays there are available interesting air-stable ILs that are increasingly employed as replacement for organic solvents in basic research, mainly because they are non-volatile, and in some cases, stable up to temperatures of 400 °C [1]. In order to explore the numerous applications of ionic liquids it is necessary to know first their physical and chemical properties. Many of the proposed non-reactive applications of ILs are related with its unique character of molten salts at room temperature, which means conductive liquids. Among these ILs applications we must mention those related with electrochemistry, as energy generators, batteries and electrodeposition processes [2,3]. In contrast to the classical molten salts, which are highly corrosive and make it difficult to find container materials that can withstand chemical attack by the hot melts, the design of electrochemical cells is much easier

for low melting ionic liquids [2]. It have been pointed out that the future ionic liquids for electrochemical applications must have high electrical conductivity, wide electrochemical window, high thermal stability, high transport numbers, low flammability, low toxicity and low cost [3]. Following this line, it is obvious that the measurement of the physical magnitudes that characterize the different ionic liquids in function of temperature is necessary in order to develop the proposed applications. As published [3] the electrical conductivity of pure ILs is relatively low at room temperature, which is an impediment to progress in numerous applications in the electrochemical applications. We have observed here that the augment of the temperature causes a dramatically increase in the values of the electrical conductivity for pure ILs.

From the theoretical point of view, the knowledge of the molecular interactions that generate the ILs unique character is far to be known. The glass-former character of ionic liquids (ILs) has been known since the early studies of transport processes in these systems [4]. This character means that below the melting point, the supercooled material retains its liquid character falling out of equilibrium down to its glass transition temperature, T_g , the temperature at which the liquid state begins becoming the fluidity of the system a measurable property. In other words, T_g

* Corresponding author. Tel.: +34 981 167000x2143; fax: +34 981 167065.
E-mail address: oscabe@udc.es (O. Cabeza).

is the temperature until which the configurational entropy, the essential characteristic of a liquid, does not vanish. Good glass formers are systems with low crystal nucleation probabilities at all temperatures down to T_g . This temperature is of the utmost importance for a proper understanding of the transport properties of the IL at room temperature and, therefore, an adequate characterization of the glass transition presents a deep theoretical and applied interest [4].

The experimental measurements performed by us show that the electrical conductivity does not follow the typical Arrhenius law, which predicts an exponential dependence of σ with the inverse of the temperature, as many molten salts do [5]. In fact, the temperature dependence of the electrical conductivity for all measured ILs can be fitted with high precision with a Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) type equation [6]. This same behavior has been also observed for aqueous solutions of Al salts in recent published papers [7]. From the fitting of the experimental data to the semi-phenomenological VTF equation we will extract the maximum conductivity (that at infinite temperature), the activation energy for conduction and the glass-transition temperature, T_g .

Here, we present experimental measurements of the electrical conductivity versus temperature at atmospheric pressure. The range of temperatures covered in this paper depends on each IL, and it covers from 253 to 433 K. The measured ILs can be classified in two different kinds. The first one includes those tailored by us mixing two precursor salts, one inorganic and the other one organic. It includes the two ILs obtained from AlBr_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide (EMIM- AlBr_3) and the AlCl_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM- AlCl_3). The second kind of ILs we measure here were bought directly as liquids, including 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EMIM- BF_4) and 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethylsulfate (EMIM-ES, commercially known as ECOENGTM 212). All the ILs measured are relatively cheap and promising for electrodeposition applications [2,3,8–11].

At our knowledge, it is the first time that measurements like the presented here are published.

2. Experimental

Four of the chemicals used are from Aldrich, EMIM-Br, EMIM-Cl, AlBr_3 and AlCl_3 , which present purities of >97% for the two EMIM and >98% for the Al salts. The other two ILs measured, EMIM- BF_4 and EMIM-ES (commercially known as ECOENGTM 212), were bought directly to solvent innovations and both present a purity better than 99%. For EMIM- AlBr_3 and EMIM- AlCl_3 we have prepared two different ionic liquids mixing different molar fractions of the inorganic salt. Thus, we can study both windows of the mixture organic–inorganic salts phase diagram where we obtain an ionic liquid at room temperature [12,13]. For EMIM- AlBr_3 we have tailored one IL with $x=0.30$ and the other one with $x=0.60$, while for EMIM- AlCl_3 the prepared ILs present $x=0.33$ and 0.60, in all cases x represents the molar fraction of the inorganic salt. To prepare these ionic liquids we mix selected quantities of the inorganic and

organic salts in a mortar. When mixing both salts to obtain the desired IL some hydru bromide or chloride gas is emitted to the atmosphere. Finally, note that the ILs appears after some time crushing both salts together.

The electrical conductivity data (σ) we present here have been measured using a conductivitymeter from CRISON, model GLP31. We have employed a measurement cell suitable for the measured conductivity value (with a cell constant of $C=1\text{ cm}^{-1}$), which has a resolution around 1%. This conductivitymeter uses an ac current of 4.5 V peak and 500 Hz of frequency in the range of σ we measure. The use of an ac current and the fact that the electrodes are platinized neglects the polarization effect in the electrodes [14]. To regulate the temperature of the sample we use a SELECTA thermostat, calibrated with an ANTON PAAR thermometer model DT 100-30. The final resolution is better than 0.1 °C for the range of temperatures measured. For the different temperature ranges we have used also different substances to stabilize the temperature of the sample. Thus, from 253 to 278 K the sample is immersed in a mixture of salt and ice. From 278 to 353 K the measured IL is immersed in water, and from 353 to 433 K we use an oil bath. All data presented here have been measured several times in different samples to ensure its reproducibility within a 10% in absolute value.

The measurement procedure has been described in detail previously [15]. It was designed to obtain the maximum resolution and to avoid contamination of the samples. Before any measurement session the conductivitymeter is calibrated with two certified 0.0100 and 0.1000 M KCl solutions supplied by CRISON. Before each single measurement, the sample is at constant temperature at least 5 min to ensure that its temperature is stable and homogeneous. After that stabilization period we perform each single measurement as fast as possible (a few seconds) to minimize no desired effects that would modify the measured values (as self-heating of the samples, ionization in the electrodes, etc.) [16].

3. Theoretical discussion

The essential and universal features of the thermodynamics and kinetics of glassy systems are the Kauzmann paradox on the entropy crisis [17] and the Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) law for the temperature dependence of the relaxation and transport processes [18–20]. The relation between the melting point temperature, T_m , and the glass transition temperature is usually well represented by the so-called “2/3” rule for glass-formers ($T_g/T_m=2/3$) [21]. Kauzmann paradox – the fact that a supercooled liquid may have a negative configuration entropy below the glass transition – was solved by Gibbs and Di Marzio [22], who demonstrated in a statistical–mechanical quasilattice theory the existence of a second-order transition at the temperature T_g where the configurational entropy vanishes, remaining zero at lower temperatures.

Despite some conflicting points [23], the Adam–Gibbs picture of the glass transition represents the basic formalism for the understanding of the glass transitions. The Adam–Gibbs formalism shortcuts can be circumvented if the two band model in the

harmonic approximation [23] is employed. In this unified theory of the liquid-glass transition, the Kauzmann entropy is calculated using field theoretical tools on the basis of the following assumptions: (i) random harmonic frequencies associated to the harmonic potential where the randomly distributed particles are trapped, and (ii) random hopping amplitudes between adjacent potential minima. The surrounding particles create a pseudo-harmonic potential over an ion at a given site, whose ground state and first excited state eigenfrequencies determine the construction of a two-band picture. These bands are usually very narrow in the neighborhood of the liquid-glass transition. The density fluctuations consist then of intra-band and inter-band fluctuations.

In this formalism, the transport processes take place by hops from sites to vacancies, corresponding to jumps between successive valleys in the multidimensional configuration space. In Einstein's fluctuation theory, the hopping probability for a mol of ions is proportional to the configuration number, so this probability is given by

$$J = e^{zS_K/Nk_B} = e^{-E_a/k_B(T-T_g)} \quad \text{where} \quad E_a = \frac{zN_0T_g}{2N} \quad (1)$$

Here E_a is the activation energy, N_0/N the fraction of the number of states of wavevector near the reciprocal particle distance respecting the total number of states, and z is a number of the order of the number of neighbor particles. Obviously, the above equation is of the VTF type, manifesting the glass-transition crisis in the configurational entropy.

In what the kinetic behavior of the system is concerned, the glass transition in the low temperature region is associated to an extraordinary slow down of the relaxation and transport (viscosity and diffusion) mechanisms [4,23]. This slow down is itself related to the “death of configurations”, and enormous reduction of the number of accessible microstates (configurational entropy) that takes place as the temperature falls. As a consequence, the relaxation and transport processes, suffer considerable restrictions that are universally governed by the VTF law:

$$\psi(T) = Ae^{-B/(T-T_g)} = Ae^{-\tilde{D}T_g/(T-T_g)} \quad (2)$$

Traditionally T_g has been kinetically defined as the temperature at which the viscosity reaches a certain high value 10^{13} P, so it does not exactly coincides with the temperature at which the transport property vanishes exactly (sometimes known as the ideal glass transition temperature [24]), although they are usually so similar that in practice they are identified. On the other hand, \tilde{D} is inversely proportional to the fragility of the liquid. This property is a measure of the sensitivity of the liquid structure to changes in the temperature. “Fragile” liquids are those in which a subtle variation of the thermal energy provokes the collapse of their glassy structures, changing to states of considerable fluctuation of the structural arrangement and coordination states [25]. These systems comprise liquids characterized by simple non-directional Coulomb interactions or by van der Waals interactions in substances with many π electrons, usually aromatic substances [25]. In these substances, the transport properties show a highly non-Arrhenius behavior. The fragile liquids must

be opposed to the so-called “strong” liquids, that exhibit considerable resistance to internal (structural) rearrangements despite wide variations of temperature, and that can be transformed into fragile liquids by changing their densities. Together with the glass transition temperature, this property of fragility is the other main influence on the fluidity of glass-forming ILs. The incorporation of the advances in glass transition theory into the hole theory of ILs seems obligatory and straightforward, given the evident similitude of the hole theory structural model of ILs and the basic assumptions of the Adam–Gibbs formalism or those of the two-band model. The work in this direction is now in progress.

4. Results and discussion

The data measured is presented in Table 1. In Fig. 1(a) and (b) we plot the electrical conductivity, σ (mS cm^{-1}), of the ILs measured versus temperature, T (K). In Fig. 1(a) we include the EMIM-AlBr₃ with $x=0.30$ (solid squares), EMIM-AlBr₃ with $x=0.60$ (open squares) and EMIM-BF₄ (solid triangles). While in Fig. 1(b) we plot the data for EMIM-AlCl₃ with $x=0.33$ (open circles), EMIM-AlCl₃ with $x=0.60$ (solid circles) and EMIM-ES (open triangles). As can be observed all of the EMIM-based ILs present a similar $\sigma(T)$ dependence, with very important electrical conductivity increases with temperature. For EMIM-AlBr₃ with $x=0.33$ the σ value increases up to 400 times at the highest temperature from the values measured at it lowest temperature. In Table 2 we show the measured values for the different ILs at

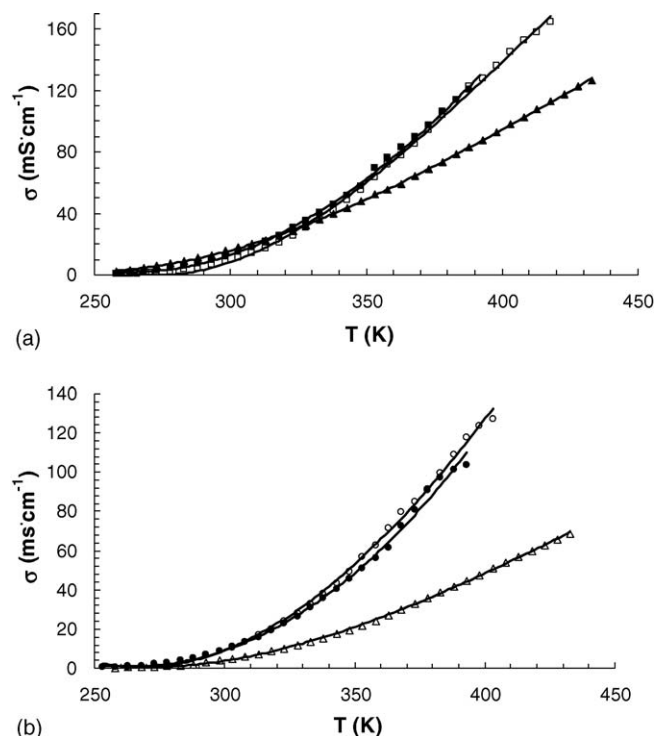


Fig. 1. Electrical conductivity, σ , vs. temperature for: (a) EMIM-AlBr₃($x=0.30$) (solid squares), EMIM-AlBr₃($x=0.60$) (open squares) and EMIM-BF₄ (solid triangles). (b) EMIM-AlCl₃($x=0.33$) (open circles), EMIM-AlCl₃($x=0.60$) (solid circles) and EMIM-ES (open triangles). Lines are the best fit of the polynomial Eq. (3) with the parameters given in Table 3.

Table 1

Electrical conductivity σ (mS cm⁻¹) measured for the six ionic liquids

T (K)	EMIM-AlBr ₃ ($x=0.30$)	EMIM-AlBr ₃ ($x=0.60$)	EMIM-AlCl ₃ ($x=0.33$)	EMIM-AlCl ₃ ($x=0.60$)	EMIM-BF ₄	EMIM-ES
253.1	–	–	0.315	0.377	–	–
258.1	0.48	0.432	0.515	0.517	2.45	0.286
263.1	0.898	0.717	0.855	1.002	2.96	0.374
268.1	1.221	1.128	1.27	1.429	4.45	0.495
273.1	2.2	1.6	1.95	2.06	6.12	0.727
278.1	2.84	2.26	3	2.83	7.35	1.051
283.1	4.54	3.38	3.9	3.85	8.96	1.388
288.1	5.99	4.47	5.3	5.15	10.91	2.02
293.1	7.84	6.45	7.05	6.69	13.05	2.91
298.1	9.79	8.77	9.07	8.61	15.71	3.82
303.1	12.14	11.44	11.11	10.82	17.88	4.85
308.1	14.89	14.15	13.7	13.22	20.2	6.06
313.1	18.21	17.47	16.71	15.99	22.8	7.24
318.1	21.4	21.1	20.2	19.05	25.5	8.61
323.1	25.4	25.6	24	22.6	28.5	10.1
328.1	30.5	30.4	28.1	26.4	32.2	11.78
333.1	35	36.2	32.9	31.1	35.6	13.51
338.1	40.5	42.2	38	35.6	39.5	15.38
343.1	46	48.7	43.4	40.2	43.5	17.47
348.1	51.4	55.6	49	45.6	47.7	19.5
353.1	57.9	63.5	56.8	50.8	52.2	21.8
358.1	69.5	71.6	62.7	56.3	55.5	24.1
363.1	76.2	77.9	71.3	61.7	59.5	26.8
368.1	82.8	85.7	79.5	72.8	64.6	30
373.1	89.5	94.6	85	80.9	69	32.9
378.1	97	104	91.1	91	73.6	35.7
383.1	106.3	114.2	99.7	97.2	78.3	38.6
388.1	114	122.7	109.1	101.3	83.2	41.5
393.1	120.2	128.3	117.7	103.9	87.7	44.7
398.1	–	136.6	123.5	–	92.9	47.7
403.1	–	145.1	127.2	–	97.9	50.9
408.1	–	153.1	–	–	102.7	53.9
413.1	–	157.8	–	–	107.9	56.8
418.1	–	164.8	–	–	113.2	60
423.1	–	–	–	–	117.8	62.9
428.1	–	–	–	–	122.6	65.8
433.1	–	–	–	–	126.8	68.6

258.15, 298.15 and 393.15 K and the times of increase from the lowest to the highest σ values measured, $\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$. In all samples this factor is higher than 200 except for EMIM-BF₄ that is only about 50. If we analyze in detail Fig. 1(a) and (b) we observe that the temperature dependence for the two EMIM-AlBr₃ and two EMIM-AlCl₃ measured have a similar shape and absolute value, which has differences lower than a 10% at all temperatures. At high temperatures all of these ILs appear to diminish

Table 2

Electrical conductivity, σ (mS cm⁻¹) at 258.15, 298.15 and 393.15 K of the six EMIM-based ionic liquids measured (the coefficient between the highest and the lowest values measured of the electrical conductivity in the different ILs is also given)

	σ (258.15 K)	σ (298.15 K)	σ (393.15 K)	$\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$
EMIM-AlBr ₃ ($x=0.30$)	0.480	9.79	121.7	250
EMIM-AlBr ₃ ($x=0.60$)	0.394	8.77	128.3	380
EMIM-AlCl ₃ ($x=0.33$)	0.515	9.07	117.7	400
EMIM-AlCl ₃ ($x=0.60$)	0.517	8.61	103.9	280
EMIM-BF ₄	2.45	15.71	87.7	52
EMIM-ES	0.286	3.82	44.7	240

the slope of their σ versus T curves, as if the σ value tends to a constant value at higher temperatures than those measured here. This effect is more clear for the two EMIM-AlCl₃ measured (meanly for that with $x=0.60$), for EMIM-AlBr₃ the effect is clear for the IL with $x=0.60$, and it does not appear for $x=0.35$, this is probably because EMIM-AlBr₃ with $x=0.60$ was measured up to 420 K, while for $x=0.35$ it was only measured up to 390 K, and the inflexion point must appear at higher temperatures. For EMIM-ES and EMIM-BF₄ we do not observe that inflexion point even at 430 K, and their σ value are lowest than for the other four samples. These differences could be explained for the presence of the Al³⁺ ion, which carries three times more electrical charge than the other anions present. We have fitted the measured σ values to a fourth grade polynomial expression of the form:

$$\sigma = \sum_{k=0}^4 A_k T^k \quad (3)$$

The A_k coefficients for σ (mS cm⁻¹) and T (K) are given in Table 3 for all ILs measured, where the standard deviations, s ,

are also included. Here s is defined as

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_{\text{cal}} - \sigma_{\text{exp}})^2}{N-1}} \quad (4)$$

where σ_{cal} is the value obtained from Eq. (3), σ_{exp} that measured and N the number of data points. Note that the values obtained from Eq. (3) with the coefficients given in Table 2 are only valid for the measured interval of temperatures in each sample, and must not be applied out of that interval.

From Fig. 1(a) and (b) we observe that the electrical conductivity presents an exponential behavior with temperature for all EMIM-based ILs measured. To explore this behavior we plot in Fig. 2(a) and (b) the natural logarithm of σ versus the inverse of absolute temperature, i.e. $\ln \sigma$ versus $1/T$. The format of the data points for the different ILs in Fig. 2(a) and (b) agree with those of Fig. 1(a) and (b). Following hole theory for transport in molten salts we obtain an Arrhenius type equation for the temperature dependence of the electrical conductivity, which can be written as [5]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (5)$$

where E_a is the activation energy for electrical conduction, which indicates the energy needed for an ion to hop to a free hole, σ_{∞} is the maximum electrical conductivity (that it would have at infinite temperature) and k_B is the Boltzmann constant. If our ILs would follow the Arrhenius behavior given by Eq. (5) the data of Fig. 2(a) and (b) had to form a straight line, and it is obvious that it is not the case. The observed curvature is accounted for by VTF-type equation. As commented in the theoretical section, both Arrhenius and VTF equations are used to explain the temperature behavior of different physical magnitudes, including viscosity, diffusion constant and electrical conductivity. In a recent paper it is given a microscopically explanation for VTF equation for the dielectric relaxation phenomena [26]. This reference is, at our knowledge, the first that gives a theoretical basis for any VTF-type equation. The VTF equation appears in different forms depending of the reference used [18–20,26,27]. Here we have chosen the most simple and most usual, which reads similar to Eq. (2):

$$\sigma = A \exp \left[-\frac{B}{(T - T_g)} \right] \quad (6)$$

where A , B and T_g are fitting parameters. If we fit our experimental data to VTF equation given by Eq. (6) we obtain a very

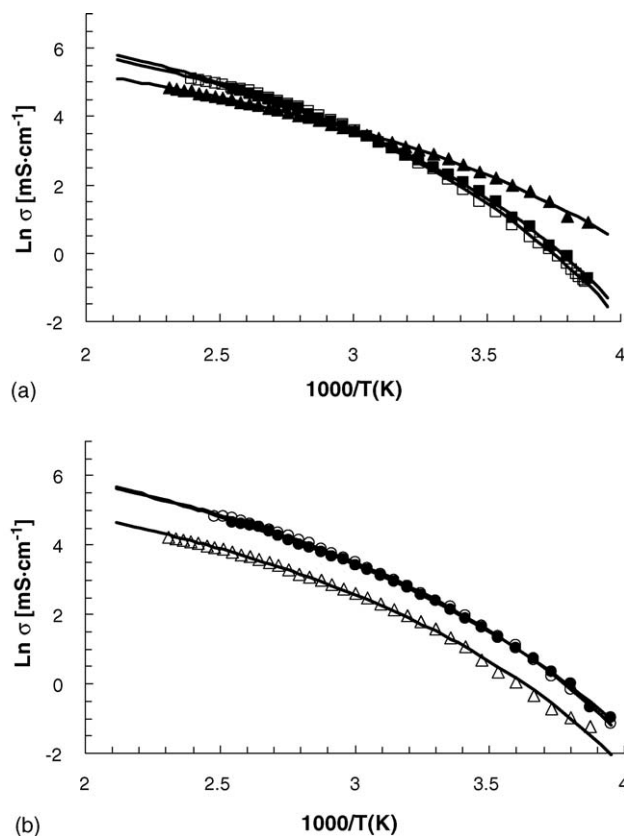


Fig. 2. Logarithm of the electrical conductivity, $\ln \sigma$, vs. the inverse of the absolute temperature for: (a) EMIM-AlBr₃($\chi=0.30$) (solid squares), EMIM-AlBr₃($\chi=0.60$) (open squares) and EMIM-BF₄ (solid triangles). (b) EMIM-AlCl₃($\chi=0.33$) (open circles), EMIM-AlCl₃($\chi=0.60$) (solid circles) and EMIM-ES (open triangles). Lines are the best fit of the VTF-type Eq. (7) with the parameters given in Table 4.

fine fit, with small values of standard errors. The obtained curves are shown in Fig. 2(a) and (b) for all ILs measured. In Table 4 we include the fitting parameters, modified as described below, and standard errors, s , defined in Eq. (4).

If we compare Arrhenius Eq. (5) with VTF Eq. (6), we can observe that the second is equal to the first if $T_g = 0$, thus, we can relate the fitting parameters of VTF-type equation with the physical parameters of Arrhenius equation: $A = \sigma_{\infty}$ and $B = E_a/k_B$. The final version of the VTF-type equation would read:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{E_a}{k_B (T - T_g)} \right] \quad (7)$$

Table 3

Polynomial parameters from the best fit of the σ (mS cm⁻¹) vs. T (K) from Eq. (3)

	A_0	A_1	$A_2(\times 10^{-3})$	$A_3(\times 10^{-5})$	$A_4(\times 10^{-7})$	s (mS cm ⁻¹)
EMIM-AlBr ₃ ($\chi=0.30$)	616.6	-4.817	10.14	-0.2719		1.3
EMIM-AlBr ₃ ($\chi=0.60$)	1595	-14.07	38.83	-3.192		2.4
EMIM-AlCl ₃ ($\chi=0.33$)	823.5	-6.910	17.20	-1.070		1.7
EMIM-AlCl ₃ ($\chi=0.60$)	-4837	63.35	-307.0	64.90	-5.00	2.0
EMIM-BF ₄	492.6	-4.568	12.92	-0.9975		0.5
EMIM-ES	411.9	-3.571	9.507	-0.7128		0.4

The standard deviations of the fits, s , defined in Eq. (4), are included.

Table 4

Theoretical physical magnitudes extracted from the best fit of experimental data to the VTF-type Eq. (7) (the standard deviations of the fits, s , defined in Eq. (4), are included)

	σ_{∞} (mS cm ⁻¹)	E_a (eV)	T_g (K)	s (mS cm ⁻¹)
EMIM-AlBr ₃ ($x=0.30$)	2750	56.5×10^{-3}	182.0	1.3
EMIM-AlBr ₃ ($x=0.60$)	4020	63.4×10^{-3}	178.3	2.1
EMIM-AlCl ₃ ($x=0.33$)	3380	63.4×10^{-3}	174.1	1.9
EMIM-AlCl ₃ ($x=0.60$)	4010	70.4×10^{-3}	165.5	1.9
EMIM-BF ₄	1010	47.8×10^{-3}	166.1	0.7
EMIM-ES	1080	59.7×10^{-3}	176.4	1.1

which is similar to Eq. (1). In Table 4 we show the obtained values of σ_{∞} , E_a , T_g and the standard deviation, s , given from the plot of Eq. (7) to the experimental data.

5. Conclusions

In this paper we present measurements for the first time of the electrical conductivity of six different EMIM-based ILs. The electrical conductivity dramatically increases with temperature, reaching an electrical conductivity value at the highest temperature up to 400 times for EMIM-AlCl₃($x=0.325$), and more than 200 times for any of the ILs measured except for EMIM-BF₄, which only increases its value 52 times. The theoretical analysis of the temperature dependence of the electrical conductivity indicates that all of them follow a VTF-type equation. If we compare this semi-phenomenological equation with Arrhenius theory we can extract from the fit of the experimental points some very interesting parameters from the theoretical point of view, as the maximum electrical conductivity, the activation energy and the glass transition temperature.

Acknowledgements

This work has been partially supported by the research project CTQ2004-06416/PPQ from the “Ministerio de Educación y Ciencia” of Spain. J. Vila acknowledges the financial support from the XUNTA DE GALICIA research project PGIDT05PXIC1035PN.

List of symbols

A_k	fitting parameters
B	constant factor
C	cell constant
\tilde{D}	inverse of fragility
E_a	activation energy
J	hopping probability
k_b	Boltzmann constant
N	number of data points
N	number of states of wavevector
N_0	number of states of wavevector near the reciprocal particle distance
R	gas constant
s	standard deviation

S_k	Kauzmann entropy
T	temperature
T_g	glass transition temperature
T_m	melting point temperature
x	molar fraction
z	number of neighbor particles

Greek letters

σ	electrical conductivity
σ_{∞}	electrical conductivity at infinite temperature
Ψ	physical magnitude

References

- [1] R.K. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry* (ACS Symp. Series 818), Am. Chem. Soc., Washington, 2002.
- [2] F. Endres, *ChemPhysChem* 3 (2002) 144–154.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [4] C.A. Angell, in: M. Rubí, C. Pérez-Vicente (Eds.), *Complex Behaviour of Glassy Systems*, Springer, Berlin, 1997.
- [5] J. O'M Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1998 (Chapters 4 and 5).
- [6] M. Vide, W. Xu, B. Gell, R. Marzke, C.A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1352–A1356.
- [7] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L.M. Varela, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 031201; E. Rilo, et al., *EUCHEM 2004 Molten Salts Conference Proceedings*, Acta Universitatis Wratislaviensis No. 2693, Wroclaw, 2004.
- [8] G.F. Reynolds, C.J. Dymek, *J. Power Sources* 15 (1985) 109–118.
- [9] A.P. Abbott, C.A. Eardley, N.R.S. Farley, A. Pratt, *Trans. IMF* 77 (1999) 26–28.
- [10] W. Freyland, C.A. Zell, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3053–3061.
- [11] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C379–C384.
- [12] J.R. Sanders, E.H. Ward, C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Tech.* 133 (1986) 325–330.
- [13] A. Stark, M.J. Torres, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 819 (2002) 34.
- [14] O. Klug, B.A. Lopatin, *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1988.
- [15] M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez, O. Cabeza, *J. Mol. Liquids* 102 (2003) 83–91.
- [16] J. Hamelin, T.K. Bose, J. Thoen, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 4735–4742.
- [17] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* 43 (1948) 219.
- [18] H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645.
- [19] G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245.
- [20] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339.
- [21] C. Alba, J. Fan, C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5262.
- [22] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 373; J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 807; J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Polym. Sci.* 40 (1959) 121; J.H. Gibbs, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths Scientific Publications Ltd., London, 1960.
- [23] T. Kitamura, *Phys. Rep.* 383 (2003) 1.
- [24] C.A. Angell, E.J. Sare, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1058.
- [25] C.A. Angell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 92 (1995) 6675.
- [26] R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin, G. Smith, *J. Phys.: Condensed Mat.* 15 (2003) 3481–3503.
- [27] H. Every, A.G. Bishop, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1279–1284.

Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions

J. Vila^a, P. Ginés^a, E. Rilo^a, O. Cabeza^{a,*}, L.M. Varela^b

^a Dpto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, E-15072 A Coruña, Spain

^b Dpto. de Física de la Materia Condensada, Fac. de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

Received 8 March 2006; received in revised form 25 May 2006; accepted 29 May 2006

Available online 6 June 2006

Abstract

Here we present measurements of the electrical conductivity and density for six ionic liquids (ILs) in aqueous solutions at 25.0 °C and atmospheric pressure. The analysed ILs are: two different mixtures of AlBr_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide (called here EMIM- AlBr_3), a mixture of AlBr_3 + 1-ethyl pyridinium bromide (EPYR- AlBr_3), another mixture of AlCl_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM- AlCl_3), 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EMIM- BF_4) and 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethylsulfate (EMIM-ES, commercially known as ECOENGTM 212). For the EMIM- AlBr_3 we have tailored (and then measured) two ILs with two different molar fractions of AlBr_3 equal to 0.60 and 0.35, so that one is Lewis acidic and the other one Lewis basic. The density is seen to monotonically decrease when water is added, while the electrical conductivity dramatically increases up about 10 times (with a maximum of 30 times) for selected mixtures of each ionic liquid (IL) plus water. For the majority of systems the peak appears at about 50 wt.%, which corresponds to a molar fraction of IL in the mixture about 0.12. We have extracted the equivalent conductance and we have compared it with aqueous solutions of the precursor salts. Finally, as the data measured do not adapt to current theoretical expressions, we have developed a new theoretical approach based in conventional hole theory.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ionic liquids; Aqueous solutions; Electrical conductivity; Density; Hole theory

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are substances with melting points below 100 °C composed solely by ions (so “classical” high temperature molten salts are not included in this definition). Nowadays there are currently available interesting air-stable ILs that are increasingly employed to progressively replace organic solvents in a variety of chemical process. This is mainly because they are non-volatile, and in some cases, stable up to temperatures of 400 °C [1]. But ILs are potential substances for many chemical and non-chemical applications. Among the proposed non-reactive applications of ILs, many of them are related with its unique character of molten salts at room temperature, which means conductive liquids. Here we must mention those applications related with electrochemistry, energy generators, batteries and electrodeposition processes [2,3]. In contrast to the classical

molten salts, which are highly corrosive and make it difficult to find container materials that can withstand chemical attack by the melts, the design of electrochemical cells is much easier for low melting ionic liquids [2]. The future ionic liquids for electrochemical applications must have high conductivity, wide electrochemical window, high thermal stability, high transport numbers, low flammability, low toxicity and low cost [3]. Consequently, it is obvious that a complete physical characterisation of the different ionic liquids is crucial in order to develop those proposed applications. As published previously [3] the electrical conductivity of pure ILs is relatively low, which is an impediment to progress in numerous fields of the proposed electrochemical applications. To observe the influence of the water addition on the electrical properties, we mixed several ILs with water, covering all range of concentrations. It has been reported that the addition of water to ILs reduces the viscosity and density of the mixture [4]. In this paper we want to extend that study for the electrical conductivity and to present a plausible theoretical explanation of its dependence on water concentration from conventional hole theory.

* Corresponding author. Tel.: +34 981 167000; fax: +34 981 167065.
E-mail address: oscabe@udc.es (O. Cabeza).

Here, we present experimental measurements of the electrical conductivities and densities of six ionic liquids at 25.0 °C and atmospheric pressure, covering all range of water concentrations. The ILs used can be classified in two different kinds, the first one including those tailored by us mixing an inorganic salt with an ionic liquid with melting temperature above 25.0 °C, i.e. the two AlBr_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide (called here EMIM- AlBr_3), the AlBr_3 + 1-ethyl pyridinium bromide (EPYR- AlBr_3) and the AlCl_3 + 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM- AlCl_3), the resulting mixtures are all liquid at room temperature. The second kind of ILs we measured here were purchased directly in the liquid state, including 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EMIM- BF_4) and 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethylsulfate (EMIM-ES, commercially known as ECOENGTM 212). All the ILs employed in this paper are relatively cheap and have promising characteristics for potential electrodeposition applications [2,3,5–7].

To improve our understanding on the measured magnitudes in pure ILs and in their aqueous solutions, we related the electrical conductivity and density measured with aqueous solutions of their chemical precursors from saturation to infinite dilution, recently published by us [8,9]. Also, the data obtained for the two measured magnitudes are compared with the scarce data taken from Refs. [3,10,11] and, using Walden's rule, with the viscosity data published previously for aqueous solutions of ILs [4]. Up to our knowledge, it is the first time that measurements like the ones presented here are published.

2. Experimental

Four of the chemicals used were purchased to Aldrich, EMIM-Br, EMIM-Cl, AlBr_3 and AlCl_3 ; which present purities of >97% for the two EMIM and >98% for the Al salts. The EPYR-Br is from Acros Organics and its purity is better than 98%. Finally, EMIM- BF_4 and EMIM-ES (commercially known as ECOENGTM 212) were bought directly to Solvent Innovation GmbH, and both present purities better than 99%. The water used to make the solutions has a Milli-Q grade. For the EMIM- AlBr_3 we have prepared two different ionic liquids, one with $x=0.35$ and the other one with $x=0.60$, where x represents the molar fraction of AlBr_3 . Thus, we study both windows of the organic–inorganic salts phase diagram of the mixture where we obtain an ionic liquid at room temperature [10]. The EMIM- AlCl_3 has $x=0.33$ and the EPYR- AlBr_3 was prepared with $x=0.35$. To prepare these ionic liquids we mix selected quantities of the inorganic and organic salts in a mortar under inert atmosphere. Finally note that the mixture gets liquid after some time crushing both salts together.

Densities were measured with an Anton-Paar DMA 60/602 vibrating tube densimeter, thermostated at $T=25.00 \pm 0.01$ °C in a Haake F3 circulating-water bath. Immediately prior to each series of measurements, distilled water and heptane were used to calibrate the densimeter. Thus, we obtain accuracy in the measured densities better than 10^{-3} for pure ionic liquids to 10^{-4} g cm⁻³ for the most aqueous mixtures, decreasing accuracy with the viscosity increase as demonstrated in recent papers [12].

The electrical conductivity, σ , have been measured using a conductivimeter from CRISON, model GLP31. We have employed a measurement cell suitable for the measured conductivity value (with a cell constant of $C=1$ cm⁻¹), which has a resolution better than 1%. This conductivimeter uses an alternating current of 4.5 V peak and 500 Hz of frequency in the range of σ we measure. The use of ac and the fact that the electrodes are platinised neglects the polarisation effect in the electrodes [13]. To regulate the temperature of the sample we use a SELECTA thermostat, calibrated with an ANTON PAAR thermometer model DT 100-30. The final resolution is better than 0.1 at 25.0 °C. All data presented here have been measured several times in different samples to ensure its reproducibility within a 5% in absolute value.

The measurement procedure employed has been described previously [14]. It was designed to obtain the maximum resolution and to avoid contamination of the samples. Before any measurement session the conductivimeter is calibrated with two certified 0.01 and 0.1 M KCl solutions supplied by CRISON. When the temperature of the sample is stable, we perform each single measurement as fast as possible (a few seconds) to minimise no desired effects that would modify the measured values (as self-heating of the samples, ionisation in the electrodes, etc.) [13,15]. When measuring the different mixtures we began with the pure compound, which is then diluted adding selected quantities of Milli-Q water to obtain the next concentration. In every step the sample is weighted to quantify the tiny losses of mass that may actually occur and correct the concentration.

Finally, all mixtures were prepared by mass using a Mettler AT-201 balance with a sensitivity of 10^{-3} g. The precision on the concentration calculated in mass percentage or in molar fraction is then estimated to be better than 0.1% and 0.001, respectively.

3. Results

In Fig. 1(a) and (b) we present the density of aqueous solutions of the six ILs versus concentration expressed in weight percentage of water. In Fig. 1(a) we plot the results corresponding to solutions containing EMIM- AlBr_3 with $x=0.35$ (solid dots), EMIM- AlBr_3 with $x=0.60$ (solid squares) and EPYR- AlBr_3 with $x=0.35$ (open dots). In Fig. 1(b) we plot the data corresponding to the aqueous mixtures containing the other three studied ILs, EMIM- AlCl_3 with $x=0.33$ (open squares), EMIM- BF_4 (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles). As observed in Fig. 1, density values monotonically decrease when the proportion of water increases in the mixture, and the variation is similar for the six systems studied, which results in a concave curve. This form is similar to that reported in Ref. [4] where they measure ρ for aqueous solutions of only 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMIM- BF_4). We have fitted the measured density to a polynomial expression of the form:

$$\rho = \sum_{k=0}^m A_k w^k \quad (1)$$

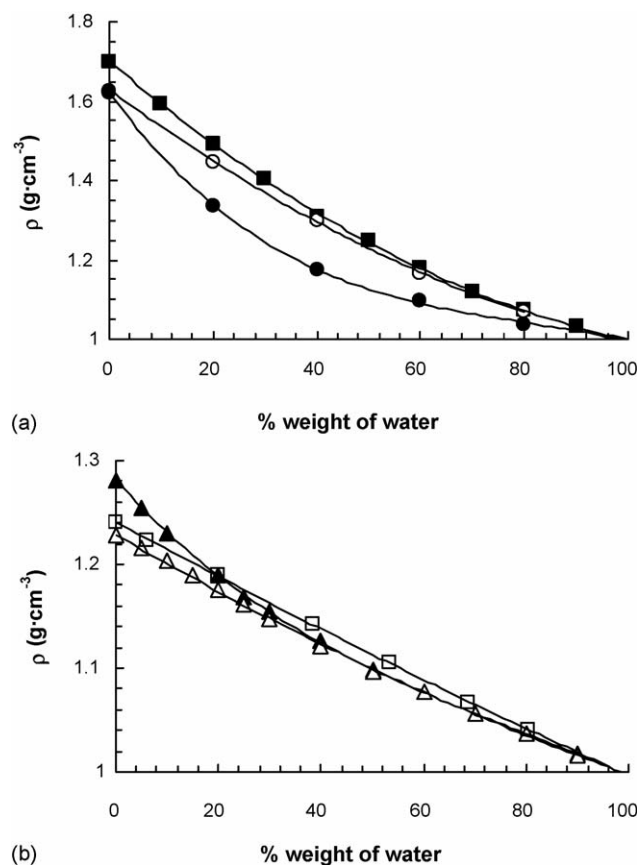


Fig. 1. Density vs. weight percentage of water in IL–water mixtures. (a) EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.35$ (solid dots), EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.60$ (solid squares) and EPYR-AlBr₃ (open dots). (b) EMIM-AlCl₃ (open squares), EMIM-BF₄ (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles). The lines represent the best fit of the data to the polynomial function given by Eq. (1) with the parameters given in Table 1.

where A_k are the fitting parameters and w represents the mass percentage of the water in the aqueous mixture. The polynomial grade was chosen to obtain a regression factor, $R^2 > 0.999$. The obtained A_k parameters are summarised in Table 1, where also appears the obtained regression factor for each fit. The polynomial expression does not represent the physical origin of the measured data, but it allows calculate a ρ value for any water concentration. Let us note that the value of the A_0 parameter in Eq. (1) corresponds with the density value of the corresponding pure Ionic Liquid. As observed in Table 1, ρ is higher for those ILs presented in Fig. 1(a) (with Br) than for those of Fig. 1(b),

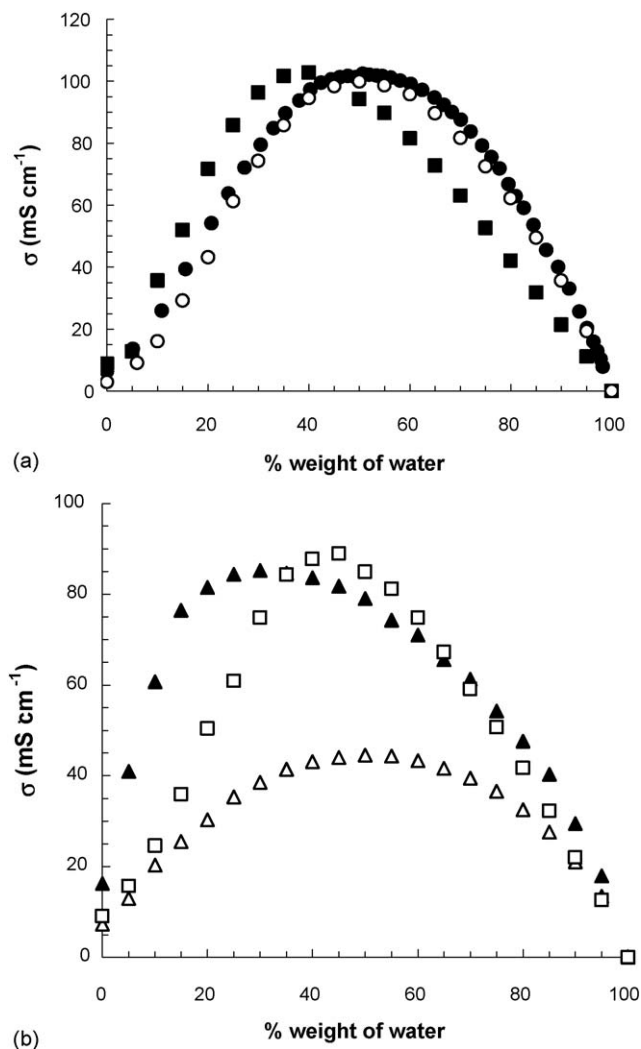


Fig. 2. Electrical conductivity vs. the weight percentage of water in the aqueous IL mixtures. (a) EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.35$ (solid dots), EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.60$ (solid squares) and EPYR-AlBr₃ (open dots). (b) EMIM-AlCl₃ (open squares), EMIM-BF₄ (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles).

and the value agree within experimental uncertainties with previous reported values. Thus, in Ref. [3] they report a value for EMIM-BF₄ equal to $\rho = 1.279 \text{ g cm}^{-3}$, while here we measured $\rho = 1.280 \text{ g cm}^{-3}$. In Refs. [3,10] it is reported density values for EMIM-AlBr₃ that are around a 10% higher than ours for similar (but not identical) molar fraction of the inorganic salt

Table 1
Polynomial coefficients of the best fit of density, ρ (g cm⁻³) vs. weight percentage of water to the polynomial expression given by Eq. (1) for the six aqueous mixtures of ILs measured

	$A_3 (\times 10^{-7})$	$A_2 (\times 10^{-5})$	$A_1 (\times 10^{-3})$	A_0	R^2
EMIM-Br + AlBr ₃ ($x=0.35$)	-8.134	19.485	-17.604	1.620	0.99949
EMIM-Br + AlBr ₃ ($x=0.60$)		4.191	11.19	1.699	0.99978
EPYR-Br + AlBr ₃ ($x=0.35$)		3.303	-9.603	1.626	0.99995
EMIM-Cl + AlCl ₃ ($x=0.33$)		0.252	-2.700	1.241	0.99993
EMIM-BF ₄	-2.075	4.677	-5.432	1.279	0.99926
EMIM-ES	0.140	0.350	-2.786	1.228	0.99962

The molar fraction, x , is always referred to the inorganic precursor salt. A_0 gives the density value of the pure IL.

Table 2

Experimental measured values of the electrical conductivity, σ , of the aqueous solutions of the six ionic liquids studied

Weight percentage of water	σ (mS cm ⁻¹)					
	EMIM-Br + AlBr ₃ ($x=0.35$)	EMIM-Br + AlBr ₃ ($x=0.60$)	EPYR-Br + AlBr ₃ ($x=0.35$)	EMIM-Cl + AlCl ₃ ($x=0.33$)	EMIM-BF ₄	EMIM-ES
0	6.25	8.77	2.92	9.07	16.3	3.98
5	13.6	12.7	8.99	15.8	41.0	13.0
10	25.9	35.6	16.0	24.6	60.7	20.3
15	39.3	51.9	29.2	35.9	76.4	25.5
20	54.1	71.6	43.2	50.4	81.5	30.3
25	63.7	85.8	61.3	60.9	84.4	35.4
30	79.5	96.3	74.3	74.8	85.2	38.5
35	89.6	101.6	85.7	84.3	84.7	41.4
40	97.3	102.7	94.5	87.7	83.6	43.1
45	100.5	100.2	98.4	89.0	81.8	44.1
50	101.3	94.3	99.9	84.9	79.0	44.5
55	101.6	89.7	98.6	81.2	74.3	44.3
60	99.1	81.5	95.8	74.8	71.0	43.3
65	94.7	72.8	89.6	67.3	65.6	41.6
70	87.5	63.0	81.7	59.1	61.3	39.5
75	79.2	52.6	72.4	50.7	54.3	36.6
80	66.7	42.1	62.2	41.7	47.6	32.6
85	53.6	31.8	49.4	32.3	40.3	27.6
90	40.0	21.4	35.6	22.0	29.5	21.1
95	20.3	11.2	19.3	12.6	17.9	13.5
100	0.0264	0.0264	0.0264	0.0264	0.0264	0.0264

The molar fraction, x , is always referred to the inorganic precursor salt.

in the mixture. Finally, in Refs. [3,11] we observe density values for EMIM-AlCl₃ very similar to ours. For EPYR-AlBr₃ or EMIM-ES we could not find their density value in the literature.

In Fig. 2(a) and (b) we plot the electrical conductivity of aqueous mixtures of ILs versus the percentage in weight of water. In each of both figures, the same systems are plotted than for Fig. 1(a) and (b), and the employed symbols are also the same for both Figs. 1 and 2. In Table 2 we show the measured conductivity values for the different mixtures. From Fig. 2 we can observe that the electrical conductivity presents a maximum at a water weight percentage of 50% for EMIM-AlBr₃ ($x=0.35$), EPYR-AlBr₃ ($x=0.35$) and EMIM-ES, at about 45% for EMIM-AlCl₃ ($x=0.33$), at about a 40% for EMIM-AlBr₃ ($x=0.6$) and at about 30% for EMIM-BF₄. The increase in the electrical conductivity from the value of the pure IL to the value at the maximum varies between 5 times for EMIM-ES and 30 times for EPYR-AlBr₃. The curves presented in Fig. 2 are similar to those published previously by us on aqueous solutions of the precursor salt AlBr₃, EMIM-Br and EPYR-Br, where also a peak in the conductivity appeared [8,9]. The main difference is that the increase in conductivity from the saturated solution to the maximum is lower than three times for the three precursor salts measured in the previous contribution. A peak in the conductivity also appear for the majority of concentrated electrolyte solutions [8,16]. The observed similarity of σ data in Fig. 2(a) and (b) indicates that the mechanisms of charge transport must be the same for all IL–water mixtures. Up to our knowledge, a satisfactory quantitative theoretical explanation of the peak apparition and its position for each salt does not exist, even in electrolyte solution transport theory. Some works try to explain it qualitatively based

in the presence of a glassy transition in the aqueous solution at concentrations around the peak [16]. Other papers affirm that in the electrical conduction two different mechanisms are present. One of them is the number of ions present to transport charge (which does σ to increase with the IL concentration). The other one is related with the mobility of the ions in the solution, which will be lower when the number of ions increases (and so it does σ to decrease with concentration). At the peak the addition of both effects is optimal and so the conduction is most effective [8,17].

4. Theoretical discussion

To analyse the measured electrical conductivity from the theoretical perspective, we have calculated the ion concentration in the different solutions as moles per litre, c , using for that the density approximation obtained from Eq. (1) with the fitting parameters given in Table 1. Using that c values, we calculated the equivalent conductance, Λ , defined as [17]:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} \quad (2)$$

The obtained data are presented in Fig. 3(a) for EMIM-AlBr₃ with $x=0.35$ (solid dots), EMIM-AlBr₃ with $x=0.60$ (solid squares) and EPYR-AlBr₃ (open dots). In Fig. 3(b) we plot EMIM-AlCl₃ (open squares), EMIM-BF₄ (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles). As observed, Λ monotonically decreases with IL concentration for all mixtures studied as also happened in the aqueous solutions of the precursor organic salts and inorganic aluminium salts measured by us previously [8,9]. The form of the Λ versus c curves varies depending on the IL,

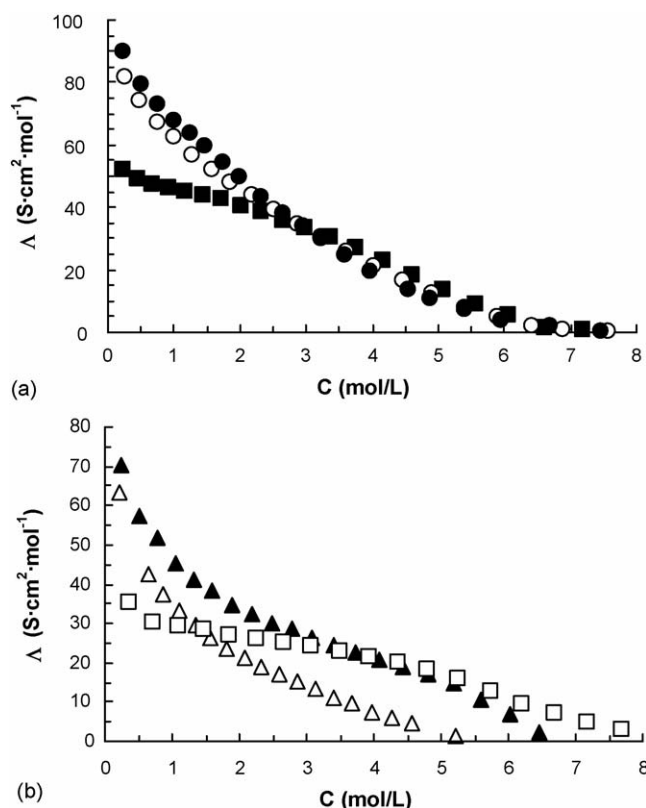


Fig. 3. Equivalent conductance vs. IL molar concentration in the aqueous mixtures of ionic liquids. (a) EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.35$ (solid dots), EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.6$ (solid squares) and EPYR-AlBr₃ (open dots). (b) EMIM-AlCl₃ (open squares), EMIM-BF₄ (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles).

going from a continuous concave curve for EMIM-AlBr₃ and EPYR-AlBr₃ (both with $x=0.35$) to a S shape for the other ILs. The equivalent conductance at infinite dilution, Λ_0 , can be obtained approximately from Fig. 3, and it seems that its value varies depending on the analysed IL (although we have not enough data to calculate it exactly). The simplest theoretical expression for the electrical conductance is Walden's rule, which relates Λ with the dynamical viscosity, η , as [17]:

$$\Lambda = \frac{K}{\eta} \quad (3)$$

where K is a constant. To apply Eq. (3) we obviously need to know the dynamical viscosity, η , for the different aqueous solutions of ILs. From previous published papers we have obtained measurements of η for different solutions of ILs than ours [4,10]. In spite of that fact, the viscosity of all solutions with different co-solvents (including water) can be fitted with a single exponential expression of the form [4,11]:

$$\eta = \eta_S \exp\left(-\frac{x_{CS}}{a}\right) \quad (4)$$

where η_S is the dynamical viscosity of the pure IL, x_{CS} the mole fraction of the co-solvent (water in our mixtures) and a is a constant with values between 0.19 and 0.23. If we combine Eq. (4) with Eq. (3) we will relate Λ with the concentration of water

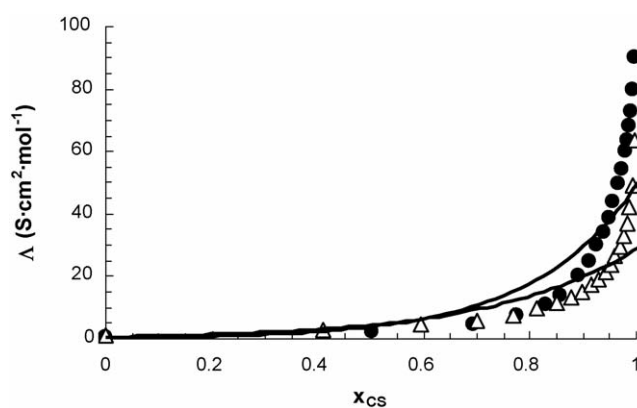


Fig. 4. Equivalent conductance vs. molar fraction of water in the aqueous mixtures of EMIM-AlBr₃ with $x(\text{AlBr}_3)=0.35$ (solid dots) and EMIM-ES (open triangles). The lines represent the best fit of the data to an exponential function as predicted by Walden's rule given by Eq. (5).

in the IL mixture:

$$\Lambda = \frac{K}{\eta_S} \exp\left(\frac{x_{CS}}{a}\right) = K' \exp\left(\frac{x_{CS}}{a}\right) \quad (5)$$

where K' is a new constant. To verify if our data follows that relationship, we plot in Fig. 4 Λ versus x_{CS} for two selected samples, EMIM-AlBr₃ ($x=0.35$) and EMIM-ES, which present the two characteristic Λ behaviour with concentration observed among the measured mixtures (see Figs. 3). The continuous lines in Fig. 4 represent the best fit of Eq. (5) to the presented data. As observed, the agreement between the Λ versus x_{CS} data and Eq. (5) is poor, which indicates that Walden's rule does not strictly apply for the aqueous solutions of ILs.

There exist two markedly different regions in the conductivity profile of the ionic solution, the first one corresponding to concentrations below the conductivity maximum, and the region of concentrations higher than this latter value. Although the effect of interionic interactions is a monotonic reduction of the mobility of ionic charges in bulk electrolyte solutions over the whole range of concentration, in the first region the ionic charges can be considered as high-mobility charge carriers so the addition of ions to the bulk solution results in conductivity increases, while in the second region the mobility of the charge carriers is considerably lower due to interaction effects. One should reasonably expect that in the first region the physics of the ionic solution can be understood using conventional transport theory in ionic solutions, thereby treating the medium as a statistical (or diffuse) distribution of ionic charges in a uniform structureless continuum, while in the second region the similitude to an IL is progressively more marked. Molénat's argument [18] for the existence of a maximum in the conductivity/concentration profile must be understood in the electrolyte-like context of the first region.

The phenomenological argument of Molénat rests completely on the monotonic decrease of ionic mobility versus concentration curves. The relation between conductivity and equivalent conductance is given by Eq. (2). Differentiating this expression

one trivially obtains

$$d\sigma = c d\Lambda + \Lambda dc \quad (6)$$

where the first term on the r.h.s. of the last result represents the effect of an increase of concentration on the ionic mobility, and the second term gives the effect of the charge density increase on the variation of the solution conductivity. Molénat employs the experimentally observed decrease of $\Lambda(c)$ reflecting a decrease of ionic mobility to justify the opposite sign of the terms on the r.h.s. of Eq. (6). At low concentrations (in the high-mobility regime), the charge density contribution of the first on the r.h.s. of Eq. (6) dominates over the ionic mobility decrease, while at higher concentrations the decrease of ionic mobility predominates. This antagonistic behaviour leads to a cancellation of both effects at a definite concentration where both effects are equal on absolute value, corresponding, according to Molénat, with the concentration of the conductivity maximum [18].

Despite its practical importance in many fields, the modification of the transport properties of the pure IL (low-mobility regime) with the addition of low quantities of water has been the subject of limited studies. In this work we attempt the modification of the lattice-oriented hole structural model of IL's due to Fürth [19]. In this model the sizes and spatial locations of the empty spaces (holes) between ions due to thermal motions inducing fluctuations in the local density of the fluid, are randomly distributed and the holes undergo constant flux. The average radius of a hole is given in this formalism by

$$\langle r_h \rangle = 0.51 \left(\frac{k_B T}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (7)$$

where γ is the surface tension of the liquid, k_B the Boltzmann constant and T is the absolute temperature of the liquid. The fact that the hole size is basically controlled by temperature and surface tension will be of fundamental importance in hole theory transport formalism.

The basic assumptions in hole theory transport are: (i) hole diffusion and ionic diffusion are recalled to be identical and (ii) holes (assumed to be of the same size [17]) play in pure ionic liquids the same role as molecules in a gas, so the basic theoretical framework in this field can be directly imported from classical kinetic theory of gases. Assuming the validity of Stoke's law for hole diffusion and using Eq. (7) and the kinetic theory result for the viscosity:

$$\eta = \frac{2}{3} n_h \langle r_h \rangle \sqrt{2\pi m_h k_B T} e^{A/k_B T} \quad (8)$$

one gets for the diffusion coefficient of holes (ions):

$$D = \frac{0.17 k_B T V_T}{(2\pi m)^{1/2} \Delta V_T \gamma^{1/2}} e^{-E/k_B T} \quad (9)$$

In the above expressions n_h is the number density of holes, m_h the inertial mass of a hole, m the mass of a particle and E represents the work necessary for an ion at the surface of a hole to be released into the interior of the cavity. The main aim of this section is to provide a model for the modification of this transport coefficients upon water addition. Obviously, one expects that as the proportion of water increases, the diffusion constant increase,

since the energies of interaction between water and the ions of the IL are smaller than ion–ion interactions. According to Eq. (9) this effect must be mimicked within hole theory by the modification of the surface tension of the fluid upon water addition. Thus, a structural model for the IL + water system is needed in order to quantify the effect of water on ionic transport.

We shall assume that the addition of low amounts of water to the IL does not lead to strong modifications of the structural picture of hole theory, so that the conduction still relies on the existence of cavities in the interior of the liquid to be occupied by the ions during their motion. Obviously, the range of validity of this hypothesis is constrained to highly diluted water in IL solutions, because at finite concentrations of water (typically around 75% in molar proportion of water) a percolating network of water is found as well as some isolated molecules and water clusters [20]. In mixtures with more ions than water molecules, the latter tend to be isolated from each other [20,21] and strongly bound to the anions [22]. Thus, one can expect that the adsorbate particles are the anion–water complexes formed upon water addition to the pure IL. Besides it has been proofed that water is preferentially adsorbed on the vapour side of gas–liquid interface of IL–water mixtures, decreasing the surface tension of the liquid [23]. Of course, one must allow for the diffusion-like migration of the anion–dipole compounds in the surface through convention hole theory mechanisms, so we can assume that water molecules undergo a process of non-localized adsorption on the free interface of the liquid mixture. Thus, neglecting the interaction between the anion–water complexes adsorbed at the free interface, the surface tension isotherm is of the Volmer type [24]:

$$\gamma - \gamma_0 = -k_B T \frac{\Gamma_\infty \Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \quad (10)$$

where γ_0 stands for the surface tension of the pure IL and γ is the surface tension of the IL–water mixture at a definite water proportion. Γ_∞ represents the maximum surface concentration of adsorbed anion–water complexes, and Γ is the surface concentration of this compound. Obviously, in the limit of vanishing water content, the above isotherm recovers conventional Henry's one, so $\gamma - \gamma_0 = -k_B T \Gamma$ and the distinction between localized (Langmuir-type) and non-localized (Volmer type) adsorption vanishes. As stated by Eq. (10), the addition of water to the pure IL provokes a decrease of the surface tension of the mixture with respect to the pure IL, consequently increasing the diffusion coefficient of the holes (equivalently of both ionic species) in the mixture. In the limit of vanishing water content one gets

$$D = \frac{0.17 k_B T V_T}{(2\pi m)^{1/2} \Delta V_T (\gamma_0 - k_B T c_w)^{1/2}} e^{-E/k_B T} \quad (11)$$

where c_w is the molar concentration of water. In the obtaintion of the above equation we have assumed that $\Gamma = c_w$, what implies that, in the limit of vanishing concentration, virtually all the water is adsorbed at the free gas–liquid interface, in agreement with Lynden-Bell's reported calculations [23].

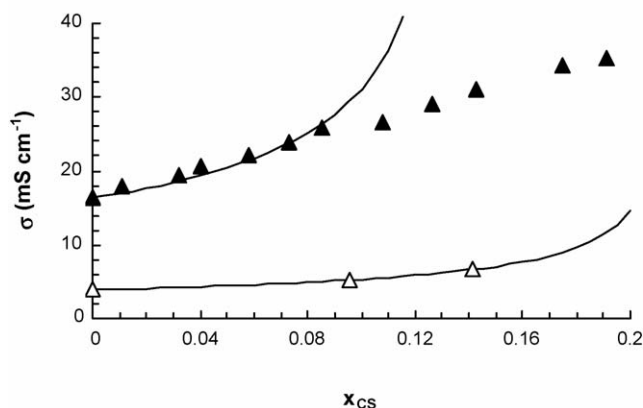


Fig. 5. Electrical conductivity vs. molar fraction of water in aqueous mixtures of EMIM-BF₄ (solid triangle) and EMIM-ES (open triangle). The curves are the best fit of Eq. (14) to the experimental data.

The diffusion coefficient is related to the mobility of the ionic species by the conventional Einstein's relationship:

$$D_i = k_B T \omega_i \quad (12)$$

so the conductivity of the i th ionic species in the IL–water mixture, $\sigma_i = n_i q_i^2 \omega_i$, is given by the combination of Eqs. (11) and (12). The total conductivity of the IL–water mixture is consequently given by

$$\sigma = \sum_i n_i q_i^2 \omega_i = \frac{0.17 V_T}{(2\pi m)^{1/2} \Delta V_T (\gamma_0 - k_B T c_w)^{1/2}} e^{-E/k_B T} \sum_i n_i q_i^2 \quad (13)$$

As one can see in the above expression the conductivity of the mixture is a function of the inverse square root of water concentration, and so we can fit our electrical conductivity data to an equation of form:

$$\sigma = \frac{\sigma_{IL}}{\sqrt{1 - A x_{CS}}} \quad (14)$$

where A is the only fitting parameter, σ_{IL} corresponds to the electrical conductivity of the pure IL and x_{CS} is the molar fraction of the cosolvent (water in our case). We have fitted Eq. (14) to our experimental data for $x_{CS} < 0.1$. The agreement of Eq. (14) with the experimental results is fine as shown in Fig. 5 for aqueous mixtures of EMIM-BF₄ (solid triangles) and EMIM-ES (open triangles), but only for very tiny quantities of water in the mixture (let us note that $x_{CS} = 0.1$ is equivalent to a 0.8 and 1.1 wt.% of water for, respectively, EMIM-ES and EMIM-BF₄).

5. Conclusions

In this paper we present measurements of the density and, for the first time, electrical conductivity on aqueous solutions of six different ILs. The density decreases monotonically with the water content, while the electrical conductivity dramatically increases with water content up to a maximum, and then decreases. The value of the electrical conductivity at the peak is

from 5 to 30 times higher than the value that presents the pure IL compound. We have extracted the equivalent conductance of the six studied systems, where we do not observe any peak, instead it increases monotonically with water content, having the maximum value at the lowest water concentration as expected. We have also compared the measured results with Walden's rule, which relates the equivalent conductance with the dynamic viscosity. The agreement between theory and experimental data is poor, which implies that the simplest theory does not apply for ionic liquid solutions. Finally, we have proved that the change in conductivity due to water addition in the region $c_w \rightarrow 0$ can be explained in the framework of conventional hole theory, being the main effect of water the modification of the surface tension of the liquid. Consequently, the mean size of the hole increases, so the mobility of ions in the IL–water mixture and the macroscopic conductivity increase accordingly.

List of symbols

a	constants
A, A_k	fitting parameter
c	ion concentration
D	diffusion coefficient
E	work for an ion at the surface of a hole to jump into
k_B	Boltzmann constant
K	constant (Walden's rule)
K'	constant equal to K/η_S
m	mass of a particle
m_h	inertial mass of a hole
n_h	number density of holes
q	charge of an ion
r_h	average radius of a hole
R^2	regression factor
V_T	molar volume at temperature T
w	mass percentage
x_{CS}	molar fraction of the cosolvent

Greek letters

γ	surface tension
Γ	surface concentration
Γ_∞	maximum surface concentration
η	dynamic viscosity
η_S	dynamic viscosity of the pure IL
Λ	equivalent conductance
Λ_0	equivalent conductance at infinite dilution
ρ	density
σ	electrical conductivity

Acknowledgement

This work has been partially supported by the research project CTQ2004-06416/PPQ from the "Ministerio de Educación y Ciencia" of Spain.

References

- [1] R.K. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry*, ACS Symp. Series 818, Am. Chem. Soc., Washington, 2002.

- [2] F. Endres, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 144–154.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley/VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [4] (a) K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287;
(b) K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 819 (2002) 34–49.
- [5] (a) G.F. Reynolds, C.J. Dymek, *J. Power Sources* 15 (1985) 109–118;
(b) J.A. Boom, J.S. Wilkes, J.A. Lanning, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 465469.
- [6] A. Elaiwi, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 21 (1995) 3467–3472.
- [7] W. Freyland, C.A. Zell, S. Zein, E. Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3053–3061.
- [8] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L.M. Varela, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 031201.
- [9] E. Rilo, J. Vila, P. Ginés, M. Domínguez-Pérez, L. Segade, C. Franjo, O. Cabeza, *Proceedings of EuChem Molten Salts Conference*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 2004.
- [10] J.R. Sanders, E.H. Ward, C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 325–330.
- [11] R.L. Perry, K.M. Jones, W.D. Scott, Q. Liao, C.L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 615–619.
- [12] S.J. Ashcroft, D.R. Booker, J.C. Robin Turner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 145–149.
- [13] O. Klug, B.A. Lopatin, *New Developments in Conductimetric and Oscillometric Analysis*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1988.
- [14] M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez, O. Cabeza, *J. Mol. Liquids* 102 (2003) 83–91.
- [15] J. Hamelin, T.K. Bose, J. Thoen, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 4735–4742.
- [16] P. Claes, Y. Loix, J. Glibert, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 421–427.
- [17] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1998 (Chapter 4).
- [18] J. Molenat, *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 825–833.
- [19] (a) R. Fürth, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 37 (1941) 252–275;
(b) R. Fürth, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 37 (1941) 276–280;
(c) R. Fürth, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 37 (1941) 281–290.
- [20] C.G. Hanke, R.M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10873.
- [21] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2001) 5192–5200.
- [22] C.G. Hanke, N. Atamas, R.M. Lynden-Bell, *Green Chem.* 4 (2002) 107–111.
- [23] R.M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* 101 (2003) 2625–2633.
- [24] M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* 115 (1925) 253–260.

Temperature Behavior of the Electrical Conductivity of Emim-Based Ionic Liquids in Liquid and Solid States

J. Vila,^a C. Franjo,^a J.M. Pico,^a L.M. Varela,^b O. Cabeza^{*,a}

^a Dpto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidade da Coruña. Campus da Zapateira s/n, 15072 A Coruña, SPAIN

^b Grupo de Nanomateriales y Materia Blanda. Dpto. de Física de la Materia Condensada. Fac. de Física, Universidad de Santiago de Compostela. E-15782. Santiago de Compostela. SPAIN

Abstract

In this paper we present experimental measurements of the temperature dependence of the electrical conductivity, σ , in four ionic liquid compounds (ILs) in both the liquid and solid states and at atmospheric pressure. The chemicals measured are composed by the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium (EMIM⁺) cation, which has been combined with four different anions: Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻ and ethyl sulfate (ES⁻). In the liquid state, the temperature dependence of σ , for the four ILs follows the Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) equation with high precision. Around the transition between the solid and liquid states, the electrical conductivity of the three ILs with lighter anions presents an hysteresis loop, that can be explained as the apparition of supercooled liquid. In contrast, the EMIM-ES presents a smooth transition, without any jump in the σ , value or any hysteresis loop (probably because its melting point is reported to be below the minimum temperature measured by us). Finally, the jump in σ , is not related with the glass transition because its temperature value is well below the minimum temperature measured, and at that glass transition temperature the σ , value is below the resolution of our conductivity meter (2 nS/cm).

Keywords: ionic liquids, electrical conductivity, temperature, phase transition, hysteresis.

Introduction

Room temperature ionic liquids (RTILs or simply ILs) are solvent-free ionic fluids composed solely by ions having melting points around room temperature, the highest acceptable melting temperature is about 373 K. These compounds

* Corresponding author. E-mail address: oscabe@udc.es

have very interesting properties as low vapor pressure, high electrical conductivity, chemical stability, broad range of temperatures for liquid state, broad electrochemical window. As a consequence of the above mentioned properties there were many proposed applications for ILs in the field of green chemistry, among which we can name those of replacement of organic solvents, as catalytical medium, charge transport in energy generators, batteries or electrolytic medium in electrodeposition processes [1-3]. In fact there are important advances in the use of ionic liquids in Li batteries [4], as electrolyte [5], and even in solar power applications [6]. To develop these applications it is first necessary to know the value of the physical magnitudes of these liquids, and their behavior with temperature. Also the physical data are necessary to develop a theoretical model to explain and to predict them in different compounds (which doesn't exist nowadays), and to improve the molecular dynamics simulations now in progress [7-9]. Despite it is well known since early studies of transport processes in ILs that many of these systems are often good glass formers [10-14], so they can be cooled down avoiding crystallization, the particular details of the glasses formed in these ionic systems are still far from being well characterized [11]. Moreover, most of the presently known features about the physics of supercooled ionic liquids have been discovered in a highly empirical fashion. The character of glass-former means that below the melting point, T_m , the supercooled material retains its liquid character falling out of equilibrium down to it, when the glass temperature, T_g , is reached. In other words, T_g is the temperature until which the configurational entropy, the essential characteristic of a liquid, does not vanish. Good glass formers are systems with low crystal nucleation probabilities at all temperatures down to T_g . This temperature is of the utmost importance for a proper understanding of the transport properties of ILs at room temperature and, therefore, an adequate characterization of the glass transition presents a deep theoretical and applied interest [14].

Experimental details

Here, we present experimental measurements of the electrical conductivity versus temperature at atmospheric pressure. The range of temperatures covered in this paper depends on each IL, and it extends from 200 K to 500 K. The measured ILs can be classified in two different kinds. The first one includes 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM-Cl) and EMIM-Br. They were purchased from Aldrich, and have a purity > 97% for EMIM-Br, and > 93% (BASF quality) for EMIM-Cl. These two compounds are solid at room temperature and they are hygroscopic, so they have been manipulated and measured in Ar atmosphere. The second group of ILs include EMIM-BF₄ and EMIM-ES (commercially known as ECOENGTM212). They were purchased to Solvent Innovations and both present purities better than 98%. These two compounds are liquid at room temperature and are inert to air (non hygroscopic), so they have been manipulated and measured without any special atmosphere. All the four ILs measured have a low viscosity and high electrical conductivity,

and so they are indicated for electrical applications [1-3]. Moreover, they are relatively cheap and some of them produced in semi-industrial scale.

The electrical conductivity data (σ) we present here have been measured using a CRISON GLP31conductivimeter with a resolution of around 1% (or 2 nS/cm), which uses an ac current with a frequency of 500 Hz. All data presented here for each compound have been measured several times in different samples (and different days) to ensure their reproducibility within 95% in absolute value. The sample is immersed in a thermostated bath, and its temperature is increased up the maximum chosen for each sample (and so we melt the two ILs that are solid at room temperature). From the maximum temperature the sample is cooled step by step (of about 5 K out the transition, and smaller around it) and the σ value is measured only when the sample temperature is stable. Below 260 K we cool the sample with liquid nitrogen. When the σ value is about the resolution of the conductivity meter the temperature is again increased step by step, and the measurement is also isothermal. The general procedure has been described in more detail previously [12,15].

Theoretical discussion

The essential and universal features of the thermodynamics and kinetics of glassy systems are the Kauzmann paradox on the entropy crisis [16] and the Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) law for the temperature dependence of the relaxation and transport processes [17-19]. The relation between the melting point temperature, T_m , and the glass transition temperature is usually well represented by the so called “2/3” rule for glass-formers ($T_g/T_m = 2/3$) [20]. Kauzmann paradox –the fact that a supercooled liquid may have a negative configuration entropy below the glass transition- was solved by Gibbs and Di Marzio [21], who demonstrated in a statistical-mechanical quasilattice theory the existence of a second-order transition at the temperature T_g where the configurational entropy vanishes, remaining zero at lower temperatures.

In this formalism, the transport processes take place by hoppings from sites to vacancies, corresponding to jumps between successive valleys in the multidimensional configuration space. In Einstein’s fluctuation theory, the hopping probability is proportional to the configuration number, so this probability is given by [22]:

$$J = \exp\left(\frac{zS_K}{Nk_B}\right) = \exp\left(-\frac{E}{k_B(T - T_g)}\right) \quad (1)$$

where $E = zN_0T_g/2N$ and z is a number of the order of the number of neighbor particles. Obviously, the above equation is of the VTF type, manifesting the glass-transition crisis in the configurational entropy.

In what the kinetic behaviour of the system is concerned, the glass transition in the low temperature region is associated to an extraordinary slow down of the relaxation and transport (viscosity and diffusion) mechanisms [10,23]. This slow

down is itself related to the “death of configurations”, and enormous reduction of the number of accessible microstates (configurational entropy) that takes place as the temperature falls. As a consequence, the relaxation and transport processes suffer considerable restrictions that are universally governed by the VTF law:

$$\psi(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T - T_g}\right) = A \exp\left(-\frac{\tilde{D}T_g}{T - T_g}\right) \quad (2)$$

Traditionally T_g has been kinetically defined as the temperature at which the viscosity reaches a certain high value 10^{13} P, so it does not exactly coincide with the temperature at which the transport property vanishes exactly (sometimes known as the ideal glass transition temperature [24]), although they are usually so similar that in practice they are identified. On the other hand, \tilde{D} is inversely proportional to the fragility of the liquid. This property is a measure of the sensitivity of the liquid structure to changes in the temperature. “Fragile” liquids are those in which a subtle variation of the thermal energy provokes the collapse of their glassy structures, changing to states of considerable fluctuation of the structural arrangement and coordination states [25]. These systems comprise liquids characterized by simple non-directional Coulomb interactions or by Van der Waals interactions in substances with many π electrons, usually aromatic substances [25]. In these substances, the transport properties show a highly non-Arrhenius behavior. The fragile liquids must be opposed to the so called “strong” liquids, that exhibit considerable resistance to internal (structural) rearrangements despite wide variations of temperature, and that can be transformed into fragile liquids by changing their densities. Together with the glass transition temperature, this property of fragility is the other main influence on the fluidity of glass-forming ILs. The incorporation of the advances in glass transition theory into the hole theory of ILs seems obligatory and straightforward, given the evident similitude of the hole theory structural model of ILs and the basic assumptions of the Adam-Gibbs formalism or those of the two-band model. The work in this direction is now in progress.

Results and discussion

In Fig. 1(a) to (d) we plot the electrical conductivity measured, $\sigma(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$, of the ILs in logarithmic scale versus temperature, $T(\text{K})$. In the four figures a sketch is focused in the melting region where the electrical conductivity is given in linear scale. The arrows indicate the temperature variation.

As can be observed in Fig. 1, all of the EMIM-based ILs present a similar $\sigma(T)$ exponential dependence in liquid state, which allows that the electrical conductivity value increases more than two orders of magnitude in 200 K of temperature variation. Following hole theory for transport in molten salts we obtain an Arrhenius type equation for the temperature dependence of the electrical conductivity, which can be written as [22],

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[\frac{E_a}{k_B \cdot T} \right] \quad (3)$$

where E_a is the activation energy for electrical conduction, which indicates the energy needed for an ion to jump to a free hole, σ_{∞} is the maximum electrical conductivity (that it would have at infinite temperature) and k_B is the Boltzman constant. Our ILs does not follow the Arrhenius behavior given by Eq. (3). The observed curvature is accounted for by VTF-type equation. As commented in the theoretical section, both Arrhenius and VTF equations are used to explain the temperature behavior of different physical magnitudes, including viscosity, diffusion constant and electrical conductivity. In a recent paper it is given a microscopically explanation for VTF equation for the dielectric relaxation phenomena [26]. This reference is, at our knowledge, the first that gives a theoretical basis for any VTF-type equation. The VTF equation appears in different forms depending of the author [18-20,26-28]. Here we have chosen the most simple and most usual, which reads, similarly to Eq. (2) [27,28]

$$\sigma = A \cdot \exp \left[- \frac{B}{(T - T_g)} \right] \quad (4)$$

where A, B and T_g are fitting parameters. If we compare Arrhenious equation (3) with VTF equation (4), we can observe that the second is equal to the first if $T_g = 0$. Thus we can relate the fitting parameters of VTF-type equation with the physical parameters of Arrhenious equation: $A = \sigma_{\infty}$ and $B = E_a/k_B$. The modified version of the VTF-type equation would read

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[- \frac{E_a}{k_B \cdot (T - T_g)} \right] \quad (5)$$

In Table 1 we show the obtained values of σ_{∞} , E_a and T_g from the best fit of Eq. (5) to the experimental data, and the corresponding standard deviation, s, defined as usual. It is important to note that, in order to take into account with the same weight all data points, the fits were performed minimizing the following expression:

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\sigma_{cal} - \sigma_{exp}}{\sigma_{exp}} \right)^2 \quad (6)$$

where σ_{cal} is the value obtained from Eq. (4), σ_{exp} that measured and N the number of data points used in the fitting (which is included in Table 1 for each compound). The obtained curves are plotted in Figure 1(a) to (d) for all ILs measured. From the analysis of the three physical parameters obtained summarized in Table 1 we do not observe a trend with the anion size as could be expected.

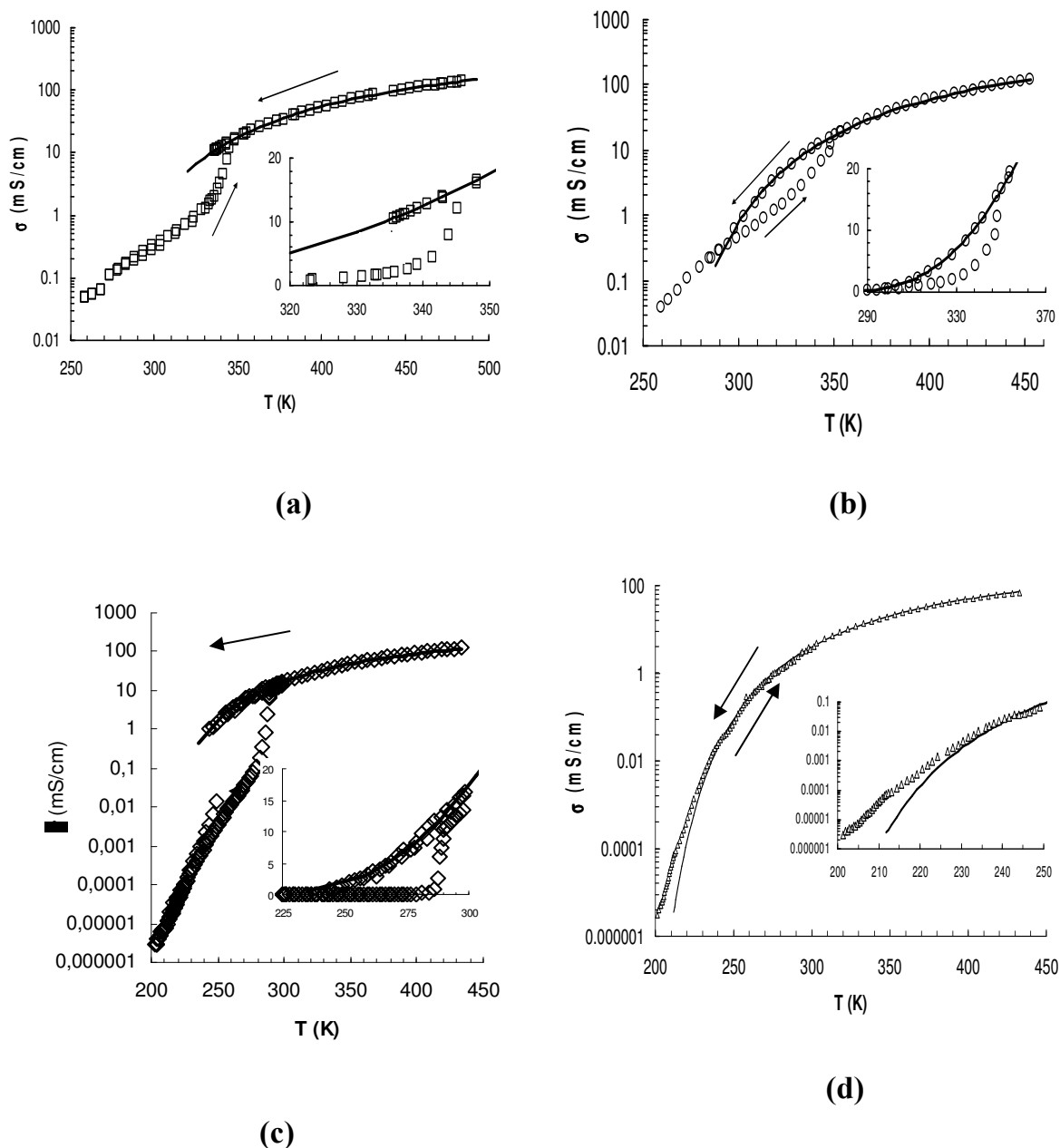


Figure 1. Semi Arrhenius plot of the electrical conductivity, σ , vs. temperature for (a) EMIM-Br, (b) EMIM-Cl, (c) EMIM-BF₄ and (d) EMIM-ethyl sulfate. Lines are the best fit of the VTF type Eq. (5) with the parameters given in Table 1. In the inset we show the liquid-solid phase transition in linear scale. Arrows indicate the variation of temperature (cooling or heating).

The most interesting fact observed in our $\sigma(T)$ curves is the apparition of a hysteresis loop at the melting point in three of the compounds (except for EMIM-ES), although the loop differs among them. A similar phase transition had been observed previously in other ILs [28,29], and it is related with the apparition of

overcooled liquid below its melting point temperature (obtained from the heating curve). For EMIM-Br in Fig. 1(a), the jump of the σ value at the transition, when temperature decreases, is evident in both scales (logarithm and linear), probably because the overcool liquid remains only 10 K. In contrast, for EMIM-Cl in Fig. 1(b) the overcooled liquid remains about 50 K, and so the loop is closed and it doesn't appear any jump there for σ . For EMIM-BF₄ in Fig. 1(c) the jump when the sample is cooling is also evident in the logarithm scale (not so clear in linear scale), although the overcooled liquid remains about 50 K. Also in this sample the jump does not get the solid value and this is attained after about 10 K.

Table 1. Theoretical physical magnitudes extracted from the best fit of experimental data to the VTF-type Eq. (5). The number of data points used in the fit, and their standard deviations, s , are included.

	σ_{∞} (mS cm ⁻¹)	E_a (meV)	T_g (K)	N	σ (mS cm ⁻¹)
EMIM-Cl	1215	44.3	230.2	44	1.00
EMIM-Br	1060	46.6	218.8	38	0.68
EMIM-BF ₄	1355	57.6	148.8	27	0.56
EMIM-ES	831	52.2	186.2	33	0.36

Finally, for EMIM-ES in Fig. 1(d), no hysteresis loop appears, and the data obtained when cooling match exactly with those when heating. It is possible we have not attained the melting point (reported to be about 190 K), but the σ value was below 2 nS/cm at 200 K, and so about the resolution of our apparatus (and using the measurement cell suitable for low conductivity). In any case, the VTF curve does not fit the data for temperatures below 235 K, which seems to indicate that the liquid character of EMIM-ES is lost below that temperature. The observed differences between the two last ILs could be due to different anion sizes (much higher for ethyl sulfate), because the fragility of the liquid is higher for EMIM-ES than for EMIM-BF₄ (obtained qualitatively from the values of E_a and T_g in Table 1). The variation of the loop for the two halide compounds could be due to the different purities of both compounds (purer bromide than chloride). In any case, a theoretical model to explain the data presented here is still lack. Finally, note that the theoretical value of T_g obtained from the best fit of Eq. (5) is below the minimum temperature measured for all samples. In any case, we doubt that at so low temperatures of T_g the electrical conductivity data could show any anomaly due to the so low value of this magnitude (even with a better conductivimeter). To observe the glass transition it is useful the DSC technique, which allows us to experimentally measure T_g due to the change in the thermal capacity of the compound at that temperature, as observed by other authors [28].

Conclusions

In this paper we present measurements for the first time of the temperature dependence of the electrical conductivity for four different EMIM-based ILs in both liquid and solid states when the sample is cooled and heated. The electrical conductivity dramatically increases with temperature, reaching the σ value in liquid state more than 100 times in a temperature increase of about 250 K. The theoretical analysis of the temperature dependence of the electrical conductivity in liquid state indicates that all of them follow a VTF type equation. If we compare this semi phenomenological equation with Arrhenious theory we can extract from the fit of the experimental points some very interesting parameters from the theoretical point of view, as the electrical conductivity limit for $T \rightarrow \infty$, the activation energy and the glass transition temperature. Finally the loop observed around the liquid to solid phase transition is different for the four samples measured and its apparition is related with the existence of overcooled liquid below the melting point.

Acknowledgement

J.Vila aknowledge “Xunta de Galicia” for the research contract obtained from the PGIDT05PXIC10305PN research project.

References

1. R.K. Rogers and K.R. Seddon (Editors), in “Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry”, ACS Symp. Series 818, Am. Chem. Soc., Washington, 2002.
2. F. Endres, “Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors”, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 144-154.
3. P. Wasserscheid and T. Welton (Editors), in “Ionic Liquids in Synthesis”, Wiley-VCH, Verlag, Weinheim, 2003.
4. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, “Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries”, *J. Power Sources* 162 (2006) 658-662.
5. M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, “Ionic liquids as electrolytes”, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5567-5580.
6. M.E. Van Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams and J.S. Wilkes, “Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids”, *Thermochimica Acta* 425 (2005) 181-188.
7. S.U. Lee, J. Jung and Y-K. Han, “Molecular dynamics study of the ionic conductivity of 1-n-butyl-3-methylimidazolium salts as ionic liquids”, *Chemical Physics Letters* 406 (2005) 332-340.
8. C. Rey-Castro and L.F. Vega, “Transport properties of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride from equilibrium molecular dynamics simulation. The effect of temperature”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14426-14435.

9. C. Rey-Castro, A.L. Tormo and L.F. Vega, "Effect of the flexibility and the anion in the structural and transport properties of ethyl-methyl-imidazolium ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* (2006). In press.
10. C.A. Angell, in "Complex Behaviour of Glassy Systems", edited by M. Rubí, C. Pérez-Vicente. Springer, Berlin, 1997.
11. M. Videa, Wu Xu, B. Geill, R. Marzke, C.A. Angell, "High Li^+ self diffusivity and transport number in novel electrolyte solutions", *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1352-A1356.
12. J. Vila, P. Ginés, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L.M. Varela and O. Cabeza, "Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM based ionic liquids. Evidence of Vogel-Tamman-Fülcher behavior", *Fluid Phase Equilibria* 242 (2006) 141-146.
13. E. Rilo, J. Vila, P. Ginés, M. Domínguez-Pérez, L. Segade, C. Franjo and O. Cabeza, "Electrical conductivity and viscosity of EMIM-Br and EPYR-Br + AlBr_3 ionic liquids and their precursors in aqueous solutions". In EUCHEM 2004 Molten Salts Conference Proceedings (Acta Universitatis Wratislaviensis N° 2693, Wroclaw, 2004). Pgs. 325-330.
14. G.F. Reynolds and C.J. Dymek, "Primary and secondary room temperature molten salt electrochemical cells", *J. Power Sources* 15 (1985) 109-118.
15. M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez and O. Cabeza, "Electrical conductivity data of alkanols from 273 to 333 K", *J. Molecular Liquids* 102 (2003) 83-91.
16. W. Kauzmann, "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures", *Chem. Rev.* 43 (1948) 219-256.
17. H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645-646.
18. G. Tamman and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245-257.
19. G.S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339-355.
20. C. Alba-Simionesco, J. Fan and C.A. Angell, "Thermodynamic aspects of the glass transition phenomenon. II. Molecular liquids with variable interactions", *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5262-5272.
21. J.H. Gibbs, in "Modern Aspects of the Vitreous State", Butterworths Scientific Publications Ltd., London, 1960.
22. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, in "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1998, Chaps. 4 and 5.
23. T. Kitamura, "Quantum field theory of the liquid-glass transition", *Phys. Rep.* 383 (2003) 1-94.
24. C.A. Angell and E.J. Sare, "Glass-forming composition regions and glass transition temperatures for aqueous electrolyte solutions", *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1058-1068.
25. C.A. Angell, "The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92 (1995) 6675-6682.

26. R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin and G. Smith, "New approach in the description of dielectric relaxation phenomenon: correct deduction and interpretation of the Vogel–Fulcher–Tamman equation", *J. Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 3481-3503.
27. H. Every, A.G. Bishop, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, "Ion diffusion in molten salt mixtures", *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1279-1284.
28. D.R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, "High conductivity molten salts based on the imide ion", *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1271-1278.
29. K. Ito, N. Nishina and H. Ohno, "Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts", *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1295-1298.

Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids

J. Vila^a, L.M. Varela^{a,b}, O. Cabeza^{a,*}

^a Dpto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, 15072 A Coruña, Spain

^b Dpto. de Física de la Materia Condensada, Fac. de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela, Spain

Received 9 March 2007; received in revised form 18 June 2007; accepted 18 June 2007

Available online 23 June 2007

Abstract

In this paper we present experimental data on the temperature dependence of the electrical conductivity, σ , in nine different imidazolium based ionic liquids. We have measured four 1-(alkyl chain)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (C_n MIM-BF₄) ionic liquids, with C_n representing ethyl, butyl, hexyl and octyl chains, to study the dependence of σ with the cation length. Moreover, to study the influence of the anion size in the electrical conductivity, we measured six different EMIM-X, with X being, from smaller to bigger sizes, Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ethyl sulfate and tosylate. The measurements were performed at atmospheric pressure, and the studied temperature range covers the liquid phase of the analyzed compounds. We have fitted the electrical conductivity data of the nine ionic liquids using a Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) equation with high precision. We observe from the measured data that the electrical conductivity decreases its value as the alkyl chain of the cation increases. In contrast, we do not observe that dependence with the anion size, where there seems to be an optimal size (that of BF₄⁻) for which σ reaches its maximum value, being lower for smaller or bigger anion sizes. Finally, if we plot the natural logarithm of σ versus the distance in temperature to the glass transition one for each IL, we observe that the resulting straight lines are ordered with the anion (or cation) sizes for all nine compounds measured, i.e., lower σ values for bigger sizes.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Imidazolium based ionic liquids; Electrical conductivity; Temperature dependence; Anion and cation sizes; VTF equation

1. Introduction

Ionic liquid (IL) is a common name given to many different chemical compounds. All of them are composed solely by ions and have melting points around room temperature, the maximum melting temperature to be accepted for a compound to be included in the IL category being about 373 K [1]. The proper existence of an ionic liquid at moderate temperatures is not well understood theoretically, because the strong electrostatic forces among ions should collapse in the solid state, except for the big size of the cations. So it seems that the cation (and/or anion) size is the most important structural characteristic of any ionic liquid. From the applied point of view, there are many proposed applications for ILs in the field of green chemistry. Among them we can name those of replacement of organic solvents, charge

transport in energy generators, batteries and electrolytic medium in aluminum electrodeposition processes [2,3]. In fact important advances have been achieved recently in the application of ionic liquids to Li batteries [4], as electrolyte in electrochemical processes and devices [5], and even in solar power applications [6]. To develop these proposed applications with the most adequate IL it is first necessary to know the value of their physical magnitudes, and its behavior with temperature. Experimental data of the different physical magnitudes are also necessary to develop a theoretical model to explain and to predict them in the different ionic liquids (which does not exist nowadays up to our knowledge), and to extend the molecular dynamic simulations reported until now [7,8].

The electrical conductivity is a characteristic magnitude in these compounds, because they are the only room temperature pure liquids (excluding mercury) which present non negligible electrical conductivity. This magnitude will inform us about the ion mobility and ion number involved in the conduction process and, from the applied point of view, it is a crucial magnitude

* Corresponding author. Fax: +34 981 167065.
E-mail address: oscabe@udc.es (O. Cabeza).

to develop the proposed electrochemical applications of ionic liquids [3–5]. From the theoretical point of view, a detailed knowledge of the molecular interactions responsible for the ionic liquids unique character is far to be known. In particular, although it is clear that the great size of the cation is the primary cause of their liquid state, the exact influence of the size in the transport properties is not known. In fact, it is the first time as far as we know, that systematic measurements of the temperature dependence of the electrical conductivity in imidazolium based ionic liquids with different anion and cation sizes are performed.

The experimental measurements presented here show that the electrical conductivity, σ does not follow the typical Arrhenius law, which predicts an exponential dependence of σ with the inverse of the temperature, as many high temperature molten salts do [9]. In fact, the temperature dependence of the electrical conductivity for all studied ILs in their liquid state can be fitted with very high accuracy with a Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) type equation [5,10]. This same behavior has been also observed for aqueous solutions of Al salts [11] and in imidazolium based ionic liquids [12] in two recently published papers. From the fitting of the experimental data to the semi-phenomenological VTF equation we will extract some important physical parameters as the maximum conductivity (that reached at infinite temperature), the activation energy for conduction (related with the hopping of an ion to an adjacent hole), and the glass transition temperature of the measured ILs.

2. Experimental

Here, we present experimental measurements of the electrical conductivity versus temperature at atmospheric pressure for nine different ILs. The range of temperature measured in this paper covers the liquid phase of each compound, and so it is different among them. Globally, it extends from 250 up to 500 K, with a controlled resolution of ± 0.1 K. The measured ILs can be classified in two different series. The first one includes six ILs with EMIM⁺ as cation and varying the sizes of the anion. These compounds are, in order of increasing anion size: 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM-Cl), bromide (EMIM-Br), tetrafluoroborate (EMIM-BF₄), hexafluorophosphate (EMIM-PF₆), ethyl sulfate (EMIM-ES) and tosylate (EMIM-TY). The second series includes four compounds, where the anion BF₄[−] is common and the cation has as molecular formulae 1-*C_n*-3-methyl imidazolium (C_{*n*}MIM). The C_{*n*} alkyl chains are ethyl (EMIM⁺), buthyl (BMIM⁺), hexyl (HMIM⁺) and octyl (MOIM⁺, because in this case the commercial formulae reads 1-methyl-3-octyl imidazolium). As observed, EMIM-BF₄ is common for both series. All of these ILs measured are relatively cheap (some are produced at a semi-industrial scale), and they are promising ILs for electrical applications [2–6,13–16]. The nine ILs studied are from Solvent Innovations, where EMIM-ES is commercially known as ECOENGTM212. Seven of them present purity better than 99% while for EMIM-BF₄ and EMIM-ES it is better than 98%. The purities have been supplied by Solvent Innovations, who controls it using a comprehensive set of several devices. The assay is analyzed using HPLC with calibrated standards and not only area-percent, the water content

is determined by Karl–Fischer titration and the residual halide content is determined with ion chromatography. The two hygroscopic ILs (EMIM-Cl and EMIM-Br) have been manipulated and measured in Ar atmosphere. Note that although EMIM-ES has smaller molecular mass than EMIM-PF₆ (236.3 and 256.2 g, respectively), the molar volume of the first one is bigger than that of the second, due to the different value of their density (1.228 and 1.413 g cm^{−3}, respectively, at 298 K) [3,17]. This is the reason why we say that the size of the anion ES[−] is bigger than that of the PF₆[−].

The electrical conductivity data (σ) reported here have been measured using a conductivimeter from CRISON, model GLP31, which operates with ac current with 500 Hz of frequency. The resolution of the apparatus is 1% or 2 nS cm^{−1} for a single measurement. Also, every datum has been measured at least two times in different samples and sessions, to ensure its reproducibility within a 5% in absolute value. To perform each datum we wait until the temperature of the sample were constant before measure its electrical conductivity. So the data is taken in an isothermal way, without any temperature gradient. The measurement procedure has been described in detail previously [18].

3. Results and discussion

In Tables 1 and 2 we include the experimental data measured for the temperature dependence of the electrical conductivity, σ (mS cm^{−1}), of the six ILs with EMIM⁺ as cation, and varying the anion size. On the other hand, in Table 3 we show the same data for three C_{*n*}MIM-BF₄ measured (EMIM-BF₄ data appear in Table 1).

Let us discuss the influence of the anion sizes in the temperature dependence of the electrical conductivity. In Table 1 we observe that when the anion size increases (Cl[−] < Br[−] < BF₄[−]) the electrical conductivity also increases, thus at 373 K (in bold case in Tables 1–3) the electrical conductivity are, respectively, 30, 32 and 69 mS/cm. The observed results are not the expected behavior (lower size usually means higher ionic mobility and so higher electrical conductivity). This same behavior, the increase of the σ value with the anion size, had been observed previously by us when studying the electrical conductivity of highly concentrated aqueous solutions of aluminum halide salts [11]. In that paper we argued that while the surface electrical charge density decreases with increasing the anion size, the mobility of the anion inside a liquid plenty of free ions is augmented. If we observe now Table 2, we realize that the previous rule for the compounds included in Table 1 is now inverted, and so bigger anion size (PF₆[−] < ES[−] < TY[−]) means lower σ value, which are, respectively at 373 K, 37, 33 and 13 mS/cm. If we compare the σ values for PF₆[−] and BF₄[−] we observe that the bigger anion presents lower conductivity, in spite of the fact that both anions are very similar in structure. We conclude that the anion size has two opposite effects in the electrical conductivity, the decrease of the surface electrical charge density and the effect of size for dynamical movement (hopping to adjacent holes) [12]. In any case, we observe that the optimal anion size for electrical conduction corresponds to the BF₄[−]. This fact makes EMIM-BF₄

Table 1

Experimental data of the electrical conductivity at different temperatures covering their liquid phase

EMIM-Cl		EMIM-Br		EMIM-BF ₄	
T (K)	σ (mS cm ⁻¹)	T (K)	σ (mS cm ⁻¹)	T (K)	σ (mS cm ⁻¹)
312.8	2.56	335.5	10.6	298.0	15.71
317.7	3.44	338.0	11.7	303.0	17.88
323.7	4.87	342.7	13.9	308.0	20.2
328.4	6.28	348.0	16.5	313.0	22.8
333.5	8.02	353.0	19.2	318.0	25.5
337.8	9.75	358.0	22.7	323.0	28.5
341.2	11.16	363.0	25.6	328.0	32.2
345.6	13.27	368.0	28.9	333.0	35.6
350.0	15.69	373.0	32.2	338.0	39.5
355.0	18.68	377.0	34.9	343.0	43.5
360.4	21.5	383.0	39.7	348.0	47.7
363.0	23.0	388.0	43.6	353.0	52.2
368.0	26.2	393.0	47.6	358.0	55.5
373.0	30.0	398.0	51.8	363.0	59.5
378.0	33.9	403.0	55.9	368.0	64.6
383.0	37.7	408.0	60.8	373.0	69.0
388.0	41.7	413.0	66.3	378.0	73.6
393.0	45.8	418.0	71.9	383.0	78.3
398.0	50.1	423.0	77.1	388.0	83.2
403.0	54.2	428.0	81.8	393.0	87.7
408.0	58.5	430.0	84.1	398.0	92.9
413.0	62.6	443.0	96.9	403.0	97.9
418.0	66.6	448.0	101.7	408.0	102.7
423.0	70.3	453.0	106.9	413.0	107.9
428.0	73.8	458.0	112.1	418.0	113.2
433.0	77.1	463.0	116.9	423.0	117.8
		468.0	121.8	428.0	122.6
		471.5	124.9	433.0	126.8
		473.0	127.7		
		478.0	131.7		
		481.0	134.0		
		484.0	137.2		

the most appropriate IL to be used in applications where a good charge transporter is needed.

If we analyze now Table 3, we observe that, as expected, when increasing the length of the C_nMIM⁺ cation decreases the electrical conductivity of the liquid. A long alkyl chain difficulties the movement (hopping) of the cations and so the ILs with longer chains contribute lower to the electrical conductivity. In fact, at 373 K the electrical conductivity value of EMIM-BF₄ is about 69 mS/cm and it decreases uniformly as the alkyl chain increases its size: for BMIM-BF₄ it is 33 mS/cm, 18 mS/cm for HMIM-BF₄ and only 10 mS/cm for MOIM-BF₄. Thus σ decreases about half its value when the ethyl chain increases two carbon atoms.

As can be deduced from Tables 1–3, all of the ILs studied present a similar $\sigma(T)$ exponential dependence throughout their liquid phase, which allows that the electrical conductivity value increases up to two orders of magnitude within 200 K of temperature variation. According to the hole theory for transport properties in molten salts, an Arrhenius type equation for the temperature dependence of the electrical conductivity, is expected [3,9]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (1)$$

Table 2

Experimental data of the electrical conductivity at different temperatures covering their liquid phase

EMIM-PF ₆		EMIM-ES		EMIM-TY	
T (K)	σ (mS cm ⁻¹)	T (K)	σ (mS cm ⁻¹)	T (K)	σ (mS cm ⁻¹)
333.0	17.12	258.0	0.286	298.0	0.385
338.0	18.55	263.0	0.374	303.0	0.612
343.0	20.9	268.0	0.495	308.0	0.910
348.0	23.3	273.0	0.727	313.0	1.292
353.0	26.4	278.0	1.051	318.0	1.703
358.0	29.0	283.0	1.388	323.0	2.15
363.0	30.7	288.0	2.02	328.0	2.74
368.0	33.4	293.0	2.91	333.0	3.43
373.0	37.0	298.0	3.82	338.0	4.19
378.0	40.4	303.0	4.85	343.0	5.12
383.0	43.9	308.0	6.06	347.8	5.91
388.0	47.2	313.0	7.24	353.0	6.97
393.0	50.6	318.0	8.61	358.0	8.43
398.0	54.1	323.0	10.10	363.0	9.54
403.0	57.5	328.0	11.78	368.0	11.29
408.0	61.2	333.0	13.51	373.0	12.89
413.0	64.1	338.0	15.38	378.0	14.63
418.0	66.6	343.2	17.47	383.0	16.36
423.0	68.7	348.0	19.5	388.0	18.23
		353.0	21.8	393.0	20.1
		358.0	24.1	398.0	22.6
		363.0	26.8	403.0	24.7
		368.0	30.0	408.0	26.9
		373.0	32.9	413.0	29.0
		378.0	35.7	418.0	31.3
		383.0	38.6	423.0	33.6
		388.0	41.5	428.0	35.7
		393.0	44.7	433.0	37.9
		398.0	47.7		
		403.0	50.9		
		408.0	53.9		
		413.0	56.8		
		418.0	60.0		
		423.0	62.9		
		428.0	65.8		
		433.0	68.6		

where E_a is the activation energy for electrical conduction (which indicates the energy needed for an ion to jump to a free hole), σ_{∞} the maximum electrical conductivity (that it would have at infinite temperature) and k_B is the Boltzman constant. However, our data do not follow the Arrhenius behavior given by Eq. (1), but their temperature dependence are accounted for by a VTF-type equation for all compounds. Both Arrhenius and VTF equations are used to explain the temperature behavior of different physical magnitudes, including viscosity, diffusion constant and electrical conductivity. The VTF equation appears in different forms depending on the author [3,5,19,20]. Here we have chosen the most simple and most frequently cited, which reads [20]:

$$\sigma = A \exp \left[-\frac{B}{T - T_g} \right] \quad (2)$$

where A , B and T_g are fitting parameters. If we compare Arrhenius Eq. (1) with VTF Eq. (2), we can observe that the second is equal to the first if $T_g = 0$. Thus, we can relate the fitting

Table 3

Experimental data of the electrical conductivity at different temperatures covering their liquid phase

BMIM-BF ₄		HMIM-BF ₄		MOIM-BF ₄	
<i>T</i> (K)	σ (mS cm ⁻¹)	<i>T</i> (K)	σ (mS cm ⁻¹)	<i>T</i> (K)	σ (mS cm ⁻¹)
298.0	4.38	298.0	1.794	298.0	1.084
303.0	5.33	303.0	2.40	303.0	1.288
308.0	6.49	308.0	2.79	308.0	1.559
313.0	7.63	313.0	3.37	313.0	1.861
318.0	9.05	318.0	4.06	318.0	2.21
323.0	10.61	323.0	4.84	323.0	2.62
328.0	12.25	328.0	5.71	328.0	3.24
333.0	14.13	333.0	6.72	333.0	3.80
338.0	16.11	338.0	7.82	338.0	4.46
343.0	18.29	343.0	9.06	343.0	5.17
348.0	20.4	348.0	10.25	348.0	5.96
353.0	22.8	353.0	11.70	353.0	6.77
358.0	25.3	358.0	13.12	357.7	7.65
363.0	27.6	363.0	14.70	363.4	8.67
368.0	30.4	368.0	16.18	368.0	9.24
373.0	33.2	373.0	17.72	373.0	10.20
378.0	36.1	378.0	19.24	378.0	11.48
383.0	39.0	383.0	21.0	383.0	12.74
388.0	41.0	388.0	22.5	388.0	14.13
393.0	45.1	393.0	24.6	393.0	15.43
398.0	48.3	398.0	26.5	400.0	17.04
403.0	51.4	403.0	28.3	408.0	19.14
408.0	54.6	408.0	30.4	413.0	20.9
413.0	57.7	413.0	32.4	418.0	22.0
418.0	60.9	418.0	34.2	423.0	23.2
423.0	64.3	423.0	36.1	428.0	24.6
428.0	67.2	428.0	38.1	433.0	26.1
433.0	69.6	433.0	39.7	438.0	28.3
438.0	72.9	438.0	41.0		

parameters of VTF-type equation with the physical parameters of Arrhenius equation: $A = \sigma_{\infty}$ and $B = E_a/k_B$. The modified version of the VTF-type equation consequently reads

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{E_a}{k_B(T - T_g)} \right] \quad (3)$$

If we take natural logarithms, we straightforwardly obtain

$$\ln \sigma = \ln \sigma_{\infty} - \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T - T_g} \right) \quad (4)$$

In Figs. 1 and 2 we plot $\log \sigma$ versus $(T - T_g)^{-1}$, and we observe that the data for all studied compounds follows a straight line as predicted by Eq. (4). In Tables 4 and 5 we show the obtained values of σ_{∞} , E_a and T_g from the best fit of the experimental data to Eq. (3) for, respectively, the studied EMIM-X, and C_n MIM-BF₄ ionic liquids. Besides in both tables we include the corresponding standard deviation in %, $s\%$, defined as

$$s\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_{\text{cal}} - \sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{exp}})^2}{N - 1}} \quad (5)$$

where σ_{cal} is the value of the electrical conductivity for a given temperature obtained from the best fit of Eq. (3), σ_{exp} that measured for the same temperature and N is the number of data points. The best fit of the data is that which minimize the above

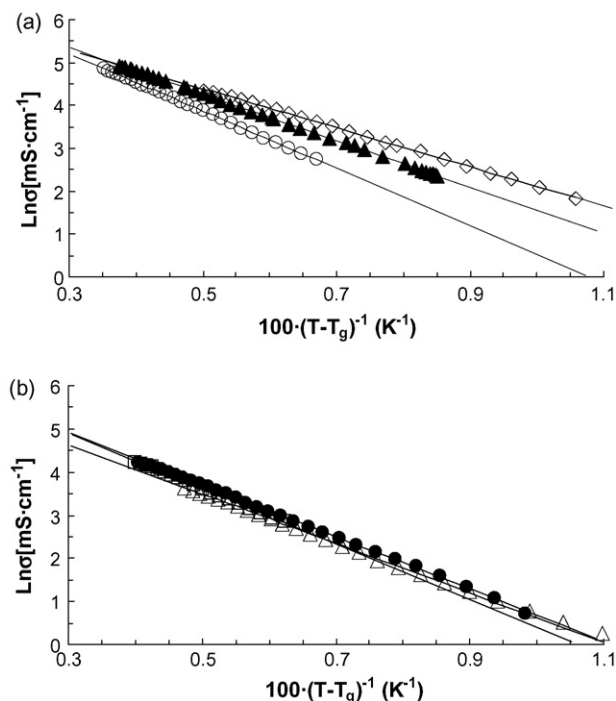


Fig. 1. Plot of the natural logarithm of the electrical conductivity vs. 100 times the inverse of the difference between the actual temperature and the glass transition temperature obtained from the best fit of the experimental data to a VTF-type expression given by Eq. (3). (a) Rhombus symbols correspond to EMIM-Cl, solid triangle symbols represent EMIM-Br and dots to EMIM-BF₄. (b) Square symbols correspond to EMIM-PF₆, solid dots represent EMIM-ES and triangle symbols to EMIM-TY.

expression (5), because σ value can change up to two orders of magnitude with temperature. Moreover, in Tables 4 and 5 we include the resulting usual standard deviation, s , which must not be used as the quantity to minimize when fitting the data because it takes into account the absolute value of each datum and so it does not fit correctly at lower temperature (where σ values are also lower).

From Table 4 we observe that the maximum conductivity value, σ_{∞} , the maximum E_a and the minimum T_g correspond to EMIM-BF₄. For the other compounds the above explained rules concerning the anion size are also valid, so σ_{∞} and E_a values

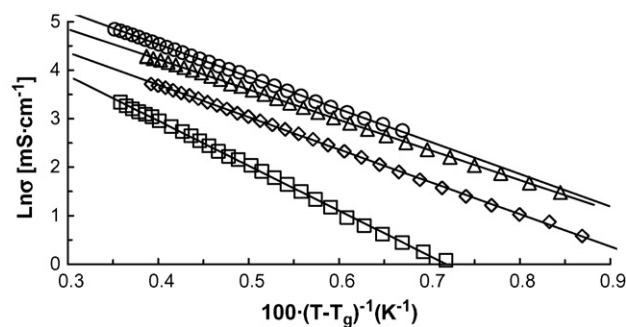


Fig. 2. Plot of the natural logarithm of the electrical conductivity vs. 100 times the inverse of the difference between the actual temperature and the glass transition temperature, obtained from the best fit of the experimental data to a VTF-type expression given by Eq. (3). Dots correspond to EMIM-BF₄, triangle symbols to BMIM-BF₄, rhombus symbols to HMIM-BF₄ and square symbols to MOIM-BF₄.

Table 4

Calculated physical quantities extracted from the best fit of experimental data to the VTF-type Eq. (3)

	σ_{∞} (mS cm ⁻¹)	E_a (meV)	T_g (K)	s (mS cm ⁻¹)	$s\%$
EMIM-Cl	788	39	234	0.46	1.55
EMIM-Br	1060	47	218	0.68	0.96
EMIM-BF ₄	1354	58	149	0.56	1.03
EMIM-PF ₆	934	56	173	0.78	1.64
EMIM-ES	830	52	186	0.36	0.05
EMIM-TY	586	50	222	0.21	6.37

The standard deviation of the fits, s , and percentage standard deviations, $s\%$, as defined in Eq. (5), are included.

Table 5

Calculated physical quantities extracted from the best fit of experimental data to the VTF-type Eq. (3)

	σ_{∞} (mS cm ⁻¹)	E_a (meV)	T_g (K)	s (mS cm ⁻¹)	$s\%$
EMIM-BF ₄	1354	58	149	0.56	1.03
BMIM-BF ₄	824	54	180	0.56	1.14
HMIM-BF ₄	582	57	189	0.39	2.06
MOIM-BF ₄	786	80	159	0.24	2.53

The standard deviation of the fits, s , and percentage standard deviations, $s\%$, as defined in Eq. (5), are included.

increase up to BF₄ and afterward decrease, while T_g decreases down to BF₄ and then increases. From Fig. 1(a) and (b) we observe that $\ln(\sigma)$ versus $(T - T_g)^{-1}$ follows the expected order with anion size, i.e., at a given temperature distance from T_g , the value of the electrical conductivity decreases with anion size for all ILs studied, except perhaps for EMIM-ES and EMIM-PF₆, that exhibit a very similar behaviors (remember that the size of both compounds is also very similar). In Fig. 2 we observe that the C_n MIM-BF₄ curves are ordered inversely to the C_n size, i.e., higher values of σ for smaller sizes. However, if we observe Table 5, there is not any clear trend in any of the physical parameters extracted from the best fit of the VTF-type Eq. (3) used. Thus we observe that the MOIM⁺ cation breaks the increasing of σ_{∞} or the decreasing of T_g with chain size obtained for the other three compounds. In fact, the value for σ_{∞} is higher for MOIM than for HMIM, while the T_g of MOIM is lower than those of BMIM and HMIM. Respecting the slope of the straight lines in Fig. 2 (from which the activation energy, E_a , is extracted), they neither present any trend with chain size. The biggest one is for MOIM, the lower for BMIM while EMIM and HMIM present a similar value.

4. Conclusions

In this paper we study the influence of the anion and cation sizes on the temperature dependence of the electrical conductivity

of nine different imidazolium based ionic liquids covering their liquid phase. For the ILs with the cation EMIM⁺, we observe that the electrical conductivity increases with the anion size from Cl⁻ to BF₄⁻, and then it decreases for higher anion sizes. The three VTF-type equation parameters obtained from the best fit of the experimental data follow a similar trend, reaching their extreme values for the EMIM-BF₄. As expected, the observed electrical conductivity decreases with increasing length of the alkyl chain of the cation of C_n MIM-BF₄ ionic liquids, but the fitting parameters of the VTF-type equation used to fit the experimental data do not show any particular trend. Theoretical explanations of the data observed are now in progress.

References

- [1] R.K. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington, 2002.
- [2] F. Endres, *ChemPhysChem* 3 (2002) 144.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Verlag, Weinheim, 2003.
- [4] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* 162 (2006) 658.
- [5] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
- [6] M.E. Van Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams, J.S. Wilkes, *Thermochim. Acta* 425 (2005) 181.
- [7] S.U. Lee, J. Jung, Y.-K. Han, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 332.
- [8] C. Rey-Castro, L.F. Vega, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14426; C. Rey-Castro, A.L. Tormo, L.F. Vega, *Fluid Phase Equilib.* 256 (2007) 62.
- [9] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1998, Chapters 4 and 5.
- [10] M. Videa, W. Xu, B. Gell, R. Marzke, C.A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 1352.
- [11] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L.M. Varela, *Phys. Rev. E* 71 (2005), 031201.
- [12] J. Vila, P. Ginés, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L.M. Varela, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.* 242 (2006) 141.
- [13] G.F. Reynolds, C.J. Dymek, *J. Power Sources* 15 (1985) 109.
- [14] A.P. Abbott, C.A. Eardley, N.R.S. Farley, A. Pratt, *Trans. IMF* 77 (1999) 26.
- [15] W. Freyland, C.A. Zell, S. Zein, El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3053.
- [16] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C379.
- [17] J.O. Valderrama, P.A. Robles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1338.
- [18] M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez, O. Cabeza, *J. Mol. Liq.* 102 (2003) 83.
- [19] H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645; G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245; G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339.
- [20] D.R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1271.

Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids

S. Bouzón Capelo,[†] T. Méndez-Morales,[†] J. Carrete,[†] E. López Lago,[‡] J. Vila,[§] O. Cabeza,[§] J. R. Rodríguez,[†] M. Turmine,^{||} and L. M. Varela^{*,†}

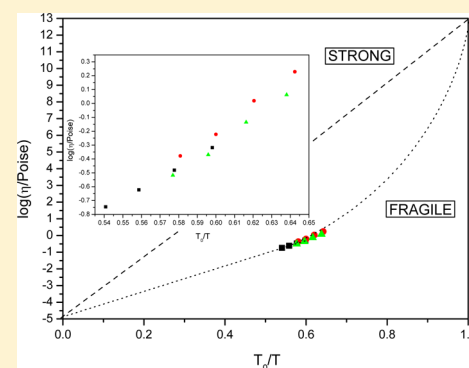
[†]Grupo de Nanomateriales y Materia Blanda, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n E-15782, Santiago de Compostela, Spain

[‡]Grupo de Microóptica y Sensores de Frente de Onda, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n E-15782, Santiago de Compostela, Spain

[§]Facultad de Ciencias, Universidade de A Coruña, Campus A Zapateira s/n. E-15008, A Coruña, Spain

^{||}Université Pierre et Marie Curie-PARIS6, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, CNRS, UPR15-LISE, Paris, F-75005 France

ABSTRACT: We report a systematic study of the effect of the cationic chain length and degree of hydrogen bonding on several equilibrium and transport properties of the first members of the alkylammonium nitrate protic ionic liquids (PILs) family (ethylammonium, propylammonium, and butylammonium nitrate) in the temperature range between 10 and 40 °C. These properties were observed by means of several experimental techniques, including density, surface tension, refractometry, viscosimetry, and conductimetry. The dilatation coefficients and compressibilities, as well as the Rao coefficients, were calculated, and an increase of these magnitudes with alkyl chain length was detected. Moreover, the surface entropies and enthalpies of the studied PILs were analyzed, and the temperature dependence of the surface tension was observed to be describable by means of a harmonic oscillator model with surface energies and critical temperatures that are increasing functions of the cationic chain length. Moreover, the refractive indexes were measured and the thermo-optic coefficient and Abbe numbers were calculated, and the contribution of the electrostrictive part seemed to dominate the temperature dependence of the electric polarization. The electric conductivity and the viscosity were measured and the influence of the degree of hydrogen bonding in the supercooled liquid region analyzed. Hysteresis loops were detected in freezing–melting cycles and the effect of the length of the alkyl chain of the cation on the size of the loop analyzed, showing that longer chains lead to a narrowing of the supercooled region. The temperature dependence of the conductivity was studied in the Vogel–Fulcher–Tamman (VFT) framework and the fragility indices, the effective activation energies, and the Vogel temperatures obtained. A high-temperature Arrhenius analysis was also performed, and the activation energies of conductivity and viscosity were calculated, showing that these transport processes are governed by two distinct mechanisms. The exponents of the fractional Walden rule for the different compounds were obtained. Finally, the ionicities and fragilities of the studied PILs were analyzed, proving that all the studied PILs are subionic and fragile liquids, with propylammonium nitrate showing the lowest fragility and the greater ionicity of all the studied compounds.



INTRODUCTION

Ionic liquids (ILs) are chemical compounds formed solely by ions and having melting points below 100 °C, but most usually around or below room temperature, which are known to exhibit tunable properties that confer them a central role as “designer solvents”, ranging from negligible vapor pressure or the ability to dissolve many inorganic, organic, and polymeric materials at very high concentrations to non-corrosiveness or low flammability. Although it was as early as 1914 that Walden described the synthesis of ethylammonium nitrate, believed to be the first example of a room temperature molten salt, it was not until the early 1990s that Wilkes et al.¹ synthesized air- and water-stable ionic liquid (IL) [C₂MIM][BF₄] (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate), opening the gate to a

new era in solvents and in the so-called “green” branch of contemporary chemistry. Since then, ILs or room-temperature molten salts have come to be considered novel materials of extreme importance for both academic and industrial purposes.

Protic ILs (PILs) are a subset of ILs characterized by the transfer of a proton from the acid to the base that gives rise to the presence of proton-donor and proton-acceptor sites. Therefore, hydrogen-bond networks are formed in bulk PILs, which confers the whole category a unique set of properties. Together with other interesting features, PILs exhibit the

Received: July 5, 2012

Revised: August 4, 2012

Published: September 5, 2012

capability of supporting amphiphilic self-assembly,^{2–4} although aprotic ILs (AILs) are also known to be able to support the formation of self-assembly mesomorphic aggregates.⁵ Alkylammonium nitrates are among the most frequently used PILs. An accurate knowledge of the structure and properties of these liquids is essential for the understanding of their properties, particularly their degree of hydrogen bonding and, consequently, their ability to support structural self-assembly. Specifically, as it is very well-known from studies of aqueous solutions, the formation of aggregates is the result of the balance between energetic (Tanford's opposing forces, hydrophobic attractions of the chains and repulsions of the polar heads), and (mainly) entropic contributions associated with the breakdown of the hydrogen-bonded network of water molecules upon aggregation. Thus, the spontaneity of the hydrophobic effect is highly dependent on temperature, and in fact below a definite temperature known as Krafft's temperature, micellization is no longer possible. Moreover, these liquids are also frequently employed as electrolytes in fuel cells, as solvents for proteins, and in biocatalysis among other uses (see the excellent review of Greaves and Drummond in ref 3 and references therein). Thus, an adequate knowledge of the temperature dependence of the physical properties of these PILs is crucial for their usage in many processes, particularly for electrochemical and self-association purposes.

However, to the best of our knowledge, no systematic study of the temperature dependence of the equilibrium and transport physical properties of the alkylammonium nitrate family at near-ambient temperatures has been reported yet. In this paper, we report experimental measurements of several thermodynamic and transport properties of ethylammonium (EAN), propylammonium (PAN), and butylammonium (BAN) nitrates, the latter a relatively new compound whose synthesis was reported for the first time as far as we know in 2010,⁶ and we analyze their dependence on temperature and on the length of the radical chain, emphasizing the role of hydrogen bonding on the experimental observations. Particularly, we report measurements of volumetric properties, surface tension, optical properties, electric conductivities, freezing–melting cycles, and viscosities. Moreover, we analyze the ionicities and fragilities of the studied PILs from the Walden and fragility plots, respectively. To our knowledge, most of them have never been reported for the compound with the longer chain length, BAN.

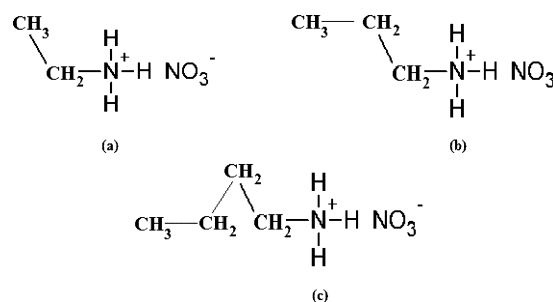
In the section after this introduction, we describe the main features of the experimental procedures followed for the measurement of the reported experimental data. The following section contains the results and the associated discussion; finally, our main conclusions are summed up.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Ethylammonium nitrate (EAN) and propylammonium nitrate (PAN) (see Scheme 1) were purchased from IOLITEC with purity degrees of >97% and >98%, respectively, and they were used as received. Butylammonium nitrate (BAN) was prepared by adding nitric acid (68.5 wt % in water, VWR, RP) to a cooled solution of butylamine (99%, Aldrich) in water (approximately 75 wt %). The vessel was cooled to $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a cryothermostat. After reaction, water was removed first with a rotary evaporator and then by freeze-drying.

Density and Ultrasound Velocity Measurements. Density and speed of sound were continuously, simultaneously, and automatically measured at 298.15 K using a DSA 5000

Scheme 1. (a) Ethylammonium Nitrate, (b) Propylammonium Nitrate, and (c) Butylammonium Nitrate



Anton Paar density and sound velocity analyzer. This apparatus is equipped with a latest-generation vibrating tube for density measurements and a stainless-steel cell connected to a sound velocity analyzer with resolutions of $\pm 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$ and 10^{-2} m s^{-1} , respectively. Both the speed of sound and density are extremely sensitive to temperature, so the latter was controlled to within $\pm 10^{-3}\text{ K}$ by means of a Peltier module. The reproducibility of density and ultrasound measurements was $\pm 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$ and 10^{-1} m s^{-1} , respectively. The density meter was calibrated with dry air and distilled water at known pressure and temperature.

Surface Tension Measurements. Both surface tension and refractive index measurements were made in two different laboratories (Santiago de Compostela and A Coruña) to ensure reproducibility. In the laboratory in Santiago, the surface tension of our probe systems was measured by means of a drop volume method using a Lauda TVT2 tensiometer with a 2.5 mL syringe and a capillary tube of inner radius 1.345 mm. The drop volume is measured with an accuracy of $\pm 0.1\text{ }\mu\text{m}$. We carried out measurements in a temperature interval from 10 to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperature was controlled using an external Julabo F10/MH thermostatic bath with a resolution of 0.1 K. In the A Coruña laboratory, surface tension measurements were made by means of a similar drop volume tensiometer, but in that case of model Lauda TVT1, which uses the same syringe and capillary tube dimensions. Temperature was maintained constant with a Haake external bath, providing an accuracy better than 0.1 K. Both apparatuses have a sensitivity of $10^{-5}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. In addition, any single measurement was performed at least two times to ensure reproducibility, which was better than $5 \times 10^{-5}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Refractive Index Measurements. Refractive indices of the studied compounds for the D line of sodium ($\lambda_D = 589.3\text{ nm}$) were measured in Santiago using a Zuzi refractometer model 325, with a resolution of 5×10^{-4} for the yellow line of sodium. Temperature control during the refractive index measurements was achieved by means of the Peltier cell of the apparatus with a precision better than 0.1 K at $T = 298.15\text{ K}$. To ensure reproducibility, in A Coruña, refractive indices were measured using an Anton Paar Abbemat WR refractometer, also for the D line of sodium, with a resolution of 10^{-5} and an accuracy of 4×10^{-5} .

Viscosity and Electric Conductivity Measurements. Viscosity measurements were obtained by means of an Anton Paar automatic microviscosimeter, and measurements performed in a temperature interval from 10 to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, controlled automatically by the equipment. We employed two measuring system sets: the first one equipped with a capillary tube of diameter 1.8 mm and a ball of diameter 1.5 mm was used to

obtain viscosities up to 70 mPa s^{-1} , and the second one, with diameters of 4.0 and 3.0 mm, respectively, for higher viscosities.

Electric conductivity was measured at a constant frequency of 500 Hz using a conductimeter from CRISON, model GLP31. We used two different measuring cells, one with a cell constant $C \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (appropriate for measuring ionic conductivity values from 5×10^{-3} to $200 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) and another one with $C \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (to measure values from 2×10^{-6} to $0.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). The resolution of the conductimeter with the indicated measuring cells (and within the corresponding range) is better than 1% of the measured value (with a minimum resolution of $2 \times 10^{-6} \text{ mS/cm}$). All data presented here were measured several times in different samples to ensure its reproducibility, which was better than 5% in absolute value. Both measuring cells are formed by two parallel plane plates covered with platinum oxide, and were used to measure conductivities in both phases, liquid and solid. The temperature of the samples was controlled using a Julabo F25 thermostat calibrated with an external sensor Crison T-637, which provided a precision better than 0.1 K in the range of temperature measured. It is important to note that all measurements were done by means of a static isothermal method; thus, the sample was allowed to spend about 15 min at constant temperature before any single measurement was performed, while at the phase transition that period was increased to at least 30 min.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a presents the temperature dependence of the density (ρ) of EAN, PAN, and BAN in the temperature range from 10 to 40°C . A linear dependence on temperature is registered for all the studied PILs. The main effects that we can observe in this representation are as follows: (i) the slope of the density is approximately independent of the cationic chain length in the studied temperature range, and (ii) the density decreases at constant temperature as the alkyl chain length is increased, contrary to the usual trend observed in alkanes. This is consistent with what has been observed previously for other PILs and AILs.³ This fact is related to the increasing difficulties for packing and hydrogen bonding associated with the size and asymmetry of the ions as the length of the alkyl chain of the cation increases. To understand this behavior, one must recall that each C_nAN ($n = 2, 3, 4$) can form three $^+\text{NH}\cdots\text{O}^-$ hydrogen bonds. However, increasing the alkyl chain length increases the average distance between ions and makes the formation of these hydrogen bonds difficult. The increased repulsions arising from the greater size of the hydrocarbon chains prevents the ions from approaching at distances lower than that of hydrogen bonding, so PILs with shorter alkyl chains are expected to be more hydrogen bonded and, therefore, denser. This fact was also pointed out by Hirao et al.,⁷ who stated that decreasing the cation size lowers the glass transition temperature of the ILs through decreasing the packing and cohesive energy of the salts.

From density measurements, the thermal expansion coefficient can be obtained using conventional thermodynamics as

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

which is shown in Figure 1b. As can be seen, as the chain length increases, the thermal expansion coefficient increases, reflecting the lower hydrogen bonding degree of the PILs with the longer

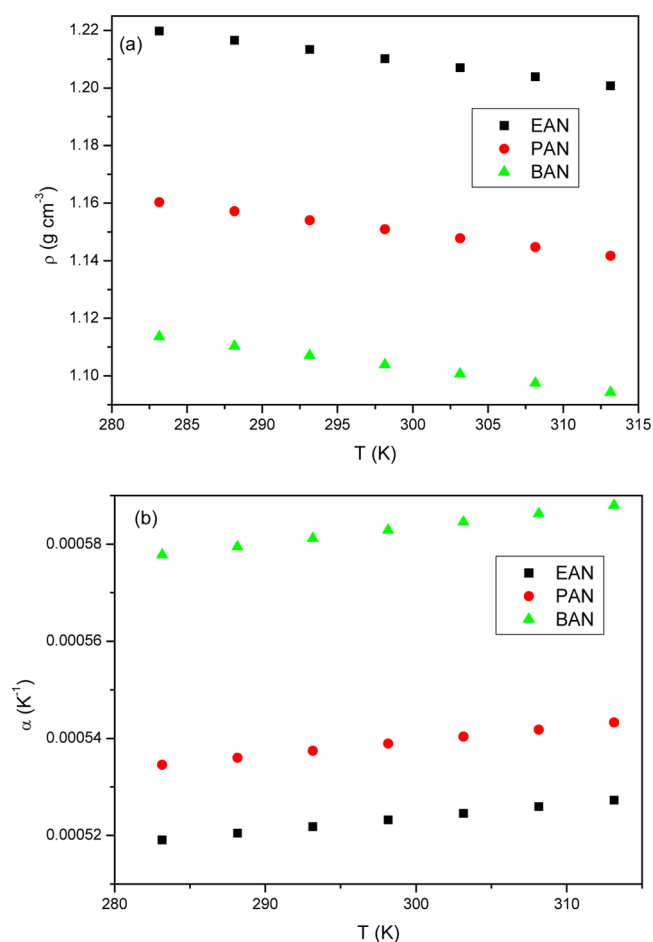


Figure 1. Temperature dependence of the density (a) and thermal expansion coefficient (b) of EAN, PAN, and BAN.

chains. However, the variation of α with the cationic chain length is not linear, since the change in its magnitude from EAN to PAN is approximately 3%, but there is almost an 8% variation registered between PAN and BAN.

Figure 2 shows the thermal behavior of the speed of sound (v) in the hereby reported ILs, Figure 2a, together with the adiabatic compressibility of these systems in Figure 2b calculated by means of the well-known Laplace equation

$$K_s = \frac{1}{\rho v^2} \quad (2)$$

This magnitude increases with temperature in all the studied cases, as expected, given the inverse relation of K_s with structural order. Moreover, it can be observed in Figure 2b that the isentropic compressibility increases with the alkyl chain length in an almost constant fashion, reflecting once more the fact that more asymmetric ILs are less densely packed and thus have looser structures due to a reduction in the degree of hydrogen bonding. Combining these results with the density measurements above, we can also obtain the so-called Rao coefficient⁸

$$K = \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P} \quad (3)$$

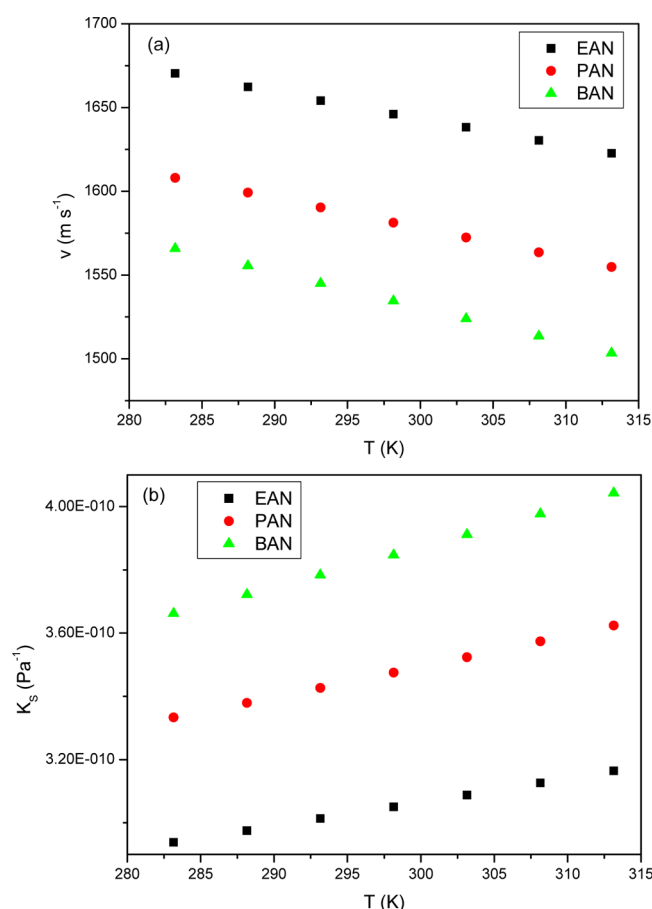


Figure 2. Temperature dependence of the speed of sound (a) and the adiabatic compressibility (b) of EAN, PAN, and BAN.

which is expected to be constant and equal to 3. Despite the fact that this equality does not exactly hold in most liquids, this coefficient is interesting, since it can be approximately related to the exponent of the repulsive part of the interparticle Mie potential $V(r) = ar^{-n} + br^{-m}$, since Nozdrev⁹ proved that $n = 2K$, under the assumption of a constant ratio of specific heats and an equation of state

$$PV = k_B T - V \left(\frac{\partial v}{\partial V} \right) \quad (4)$$

Moreover, Rao's coefficient was related by Hartmann¹⁰ to the parameter of nonlinearity of the liquid as $B/A = 2K$, where A and B are the first coefficients of the isentropic equation of state¹⁰

$$P - P_0 = A \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} + \frac{B}{2} \left[\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right]^2 + \dots \quad (5)$$

Table 1 shows the values of Rao's constant in the studied temperature range. As one can see, this coefficient is remarkably constant with temperature—in contrast to previously reported results for other liquids—but also notably lower than its theoretical value of 3, as has also been reported for molecular liquids such as Freon 114B-2 or Fluorolube at 0 °C.¹¹ Moreover, Rao's constant increases with the cation alkyl chain length and also slightly with temperature for each compound—this increase being larger the larger the cationic chain length is—reflecting, according to Nozdrev's predictions, shorter

Table 1. Temperature Dependence of the Rao Coefficients in eq 3 for the Compounds Studied in the Paper

T (K)	EAN	PAN	BAN
283.15	1.84	2.07	2.30
288.15	1.85	2.08	2.30
293.15	1.85	2.08	2.32
298.15	1.86	2.09	2.33
303.15	1.86	2.09	2.34
308.15	1.86	2.10	2.34
313.15	1.87	2.11	2.35

range repulsive potentials in ILs with longer cationic side chains.

In regard to Figure 3a, it shows the temperature dependence of the surface tension of the three ILs considered in this paper.

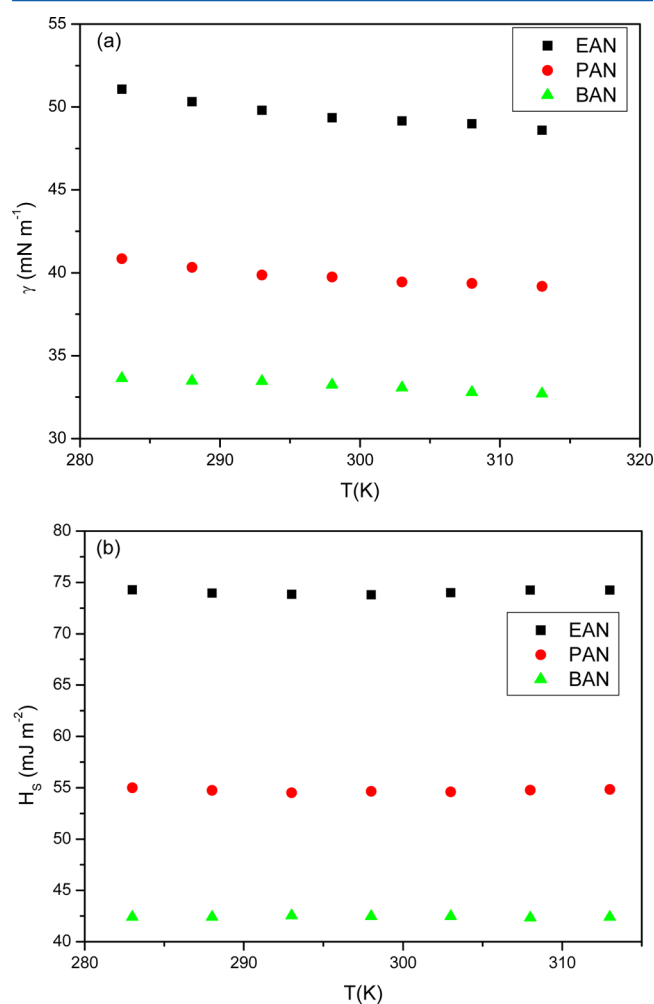


Figure 3. Temperature dependence of the (a) surface tension and (b) surface enthalpy of EAN, PAN, and BAN.

As we can see, this magnitude exhibits an almost linear dependence with temperature, and decreases with the chain length of the cation. Once more, this is in agreement with a decrease in hydrogen bonding associated with an increase of the length of the cationic chain length, which reduces the energetic requirements for the deformation of the IL–air surface. As it is well-known from thermodynamics, surface tension at constant temperature and pressure equals the specific Gibbs free energy per surface area

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (6)$$

so the surface tension curve is related to the entropy and enthalpy per unit area by the relations

$$\begin{aligned} -S^A &= \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A} \\ H^A &= \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A} \end{aligned} \quad (7)$$

The entropies per unit area and temperature calculated from the measured data are approximately temperature-independent throughout the studied temperature range, and their calculated values were 0.082, 0.052, and 0.031 mN m⁻¹ K⁻¹, respectively, for EAN, PAN, and BAN. As can be seen, the entropy per unit area decreases as the alkyl chain length increases, reflecting an increased ordering of the surface monolayers for long chain alkyl molecules. Moreover, in Figure 3b, we represent the surface enthalpies for the studied ILs, and there it is apparent that this magnitude depends on temperature in an approximately linear fashion, and that it is smaller as the alkyl chain length increases as expected in less hydrogen-bonded liquids. Furthermore, it is well-known³ that both ions of the ILs are present at the surface, so both cation and anion exert some influence on the surface tension. According to a previously reported model,¹² the charged groups point toward the bulk of the PIL and the hydrocarbon chains of the cations are exposed to air. Thus, an increase in the alkyl chain length is expected to decrease the surface tension, as observed in our results and in previously reported measurements for imidazolium-based ILs.¹³ Finally, we calculated the surface thermal coefficient, $b_{T,P}$, of the studied PILs in order to analyze the effect of the degree of hydrogen bonding on the reversible extension of the surface. Prigogine and Defay¹⁴ introduced this parameter in order to represent the heat of reversible extension of the surface at constant T and P

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_p dT + h dP + b_{T,P} dA \quad (8)$$

where C_p and h are thermal coefficients. This parameter can be easily shown to be obtained as^{15,16}

$$-b_{T,P} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln T} \right)_{P,A} \quad (9)$$

In our case, the calculated values were 23, 16, and 10 mJ m⁻² for EAN, PAN, and BAN, respectively, indicating also a remarkably linear dependence of the surface tension on the alkyl chain length of the cation. This behavior indicates that, as their cationic alkyl chain length increases, the ILs exert progressively lower resistance to reversible modifications of the surface area at constant T and P (a mechanical variation that involves the degree of bonding of the molecules), as expected, given the decreasing hydrogen-bonding degree for longer alkyl chains.

One of the few theoretical frameworks designed for a rational understanding of the dependence of surface tension on temperature is the phenomenological one due to Eötvös,¹⁷ which states that $\gamma_m^{2/3} = k(T_c - T)$, where T_c is a critical temperature, V_m is the molar volume of the substance, and k is a constant value for almost all substances, typically equal to $k = 2.1 \times 10^{-7}$ (J K⁻¹ mol^{-2/3}). If this theory was to apply to the

studied ILs, one would expect that the magnitude $\gamma M^{2/3}/\rho^{2/3}$, with M being the molar mass, would show a slow linear decrease throughout the whole temperature range, and this is in fact what can be observed in Figure 4 for the compounds

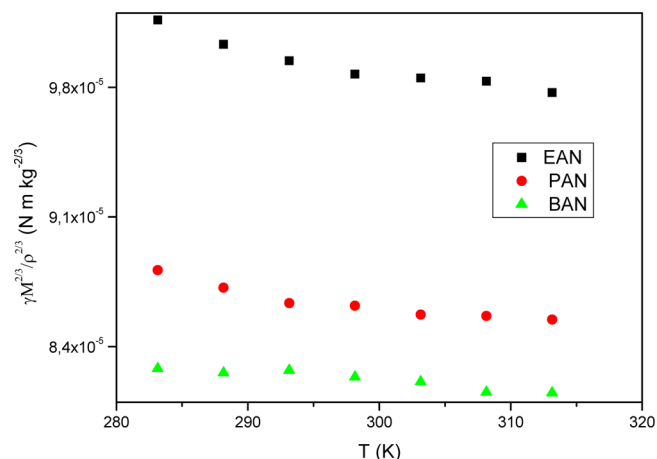


Figure 4. Temperature dependence of the Eötvös parameter for the studied PILs (see the main text).

studied here, so we could conclude that the behavior of these PILs can be approximately described by the Eötvös rule. However, a more refined result for the temperature dependence of the surface tension is due to Guggenheim¹⁸

$$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (10)$$

where n is close to unity for metals and 11/9 for many organic liquids.¹⁹ If one assumes, as usual, that $n \approx 1$, and that the variations of density and hence molar volume are small, then the total surface energy, E^s , will be temperature-independent, which is approximately true for liquids not too close to their critical temperatures.²⁰ Under these circumstances, we can write the above result as

$$\gamma = E^s \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (11)$$

This result can be understood from a microscopic point of view in the framework of a modified harmonic oscillator model based on the one reported by Bohdansky for liquid metals, that can explain the behavior of real liquids in the region of linear thermal expansions.²⁰ In this formalism, which we sum up here for the interest of the reader, the pseudoreticular IL near the surface is divided into two types of cells, the ones in the surface, in which ions experience an average potential different from that in inner cells. The work for transferring an ion from the bulk to the surface is

$$W = \varepsilon_s - k_B T a \quad (12)$$

where ε_s is the external energy needed to bring an ion to the surface at $T = 0$ K, $k_B T$ is the thermal energy, and a is defined by the change in free energy per ion transition between a three-dimensional oscillator for ions in bulk cells to the corresponding harmonic potential well resembling a cell at the surface as

$$\Delta f = k_B T a = k_B T \ln \left(\frac{\omega_b^1 \omega_b^2 \omega_b^3}{\omega_s^1 \omega_s^2 \omega_s^3} \right) \quad (13)$$

where ω_i^ξ ($i = b, s$; $\xi = 1, 2, 3$) are the characteristic frequencies in bulk (b) and surface (s) cells in the three spatial directions. Thus, taking into account anharmonic effects associated with ion interactions that give rise to thermal expansions, the total surface energy is given by

$$\gamma = N(T)(\varepsilon_s - k_B T a) = N_0(1 - 2\alpha T)(\varepsilon_s - k_B T a) \quad (14)$$

This result can be rewritten in terms of the temperature of vanishing surface tension, $T^* = (\varepsilon_s/k_B a)$, usually within 10% of the real critical temperature for liquid metals, as²⁰

$$\gamma = N_0 \varepsilon_s \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \left(1 - 2\alpha T^* \frac{T}{T^*} \right) \quad (15)$$

which, for $T \ll T^*$, can be approximated as

$$\gamma \cong N_0 \varepsilon_s \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \quad (16)$$

recovering Guggenheim's eq 11. Table 2 shows the values of $E^s \equiv N_0 \varepsilon_s$, T^* , and $2\alpha T^*$ calculated by fitting the experimental

Table 2. Surface Energies, E^s , and Temperature of Vanishing Surface Tension, T^* , for EAN, PAN, and BAN as Calculated by Fitting the Experimental Results to eq 19^a

	E^s (mJ m ⁻²)	T^* (K)	$2\alpha T^*$
EAN	74.1	926.3	1.07
PAN	55.6	1111.4	1.18
BAN	42.6	1419.3	1.47

^aThe product $2\alpha T^*$ is also shown for comparison (see the main text).

surface tension of EAN, PAN, and BAN to the above equation. As can be seen, both the total surface energies and T^* 's monotonically increase with the alkyl chain length of the cation, as one would expect for liquids with progressively lower hydrogen bonding degrees. Moreover, the product $2\alpha T^*$ is also shown in Table 2, and must be compared to typical values in liquid alkali and alkaline earth metals ranging from 0.26 for Ba to 0.6 for Mg (see ref 20 for details).

Figure 5 shows the measured values of the refractive index for the sodium yellow line (n_D) of the ILs in the studied temperature range. In addition, in Table 3, we list n_D , the Abbe numbers, ν_D , and the thermo-optic coefficient, dn_D/dT , for the three studied PILs together with the corresponding values for fused silica with a view to their possible usage as photonic materials. With regard to the Abbe number, it is well-known that refractive indices are frequency-dependent, an effect that is known as optical dispersion. Optical materials can be classified attending to this property as a function of the Abbe number, defined as

$$\nu_i = \frac{1 - n_i}{n_F - n_C}, \quad i = d, D \quad (17)$$

where n_F and n_C are the refractive indices of the materials for $\lambda_F = 486.1$ nm and $\lambda_C = 656.2$ nm, respectively. The difference between these refractive indexes, $n_F - n_C$, is known as mean dispersion, and it has been measured by means of the Abbe refractometer following the conventional procedure described elsewhere.²¹ ($1 - n_i$) is called the refractivity of the material, and subscript i usually refers to the yellow Fraunhofer line (λ_d

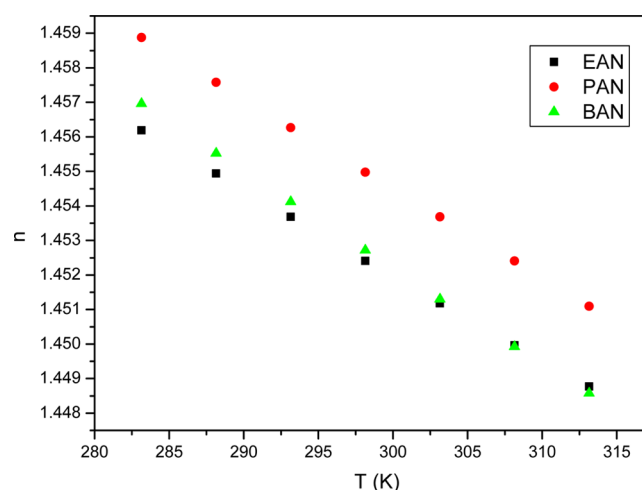


Figure 5. Temperature dependence of the refractive index of the PILs studied in this work.

Table 3. Refractive Index, n_D , Abbe Number at Room Temperature, ν_D , and Thermo-Optic Coefficient for the Yellow Line of Sodium of EAN, PAN, and BAN^a

LI	n_D	ν_D	dn_D/dT (K ⁻¹)
EAN	$1.4524 \pm 5 \times 10^{-4}$	51.86	-2.41×10^{-4}
PAN	$1.4549 \pm 5 \times 10^{-4}$	42.8	-2.51×10^{-4}
BAN	$1.4527 \pm 5 \times 10^{-4}$	54.98	-2.71×10^{-4}
fused silica	1.4583	67.82	$\sim 10^{-6}$

^aData related to fused silica are inserted in order to compare the properties of these ILs with a common optical material.

= 587.6 nm) or the yellow sodium line ($\lambda_D = 589.3$ nm). The more dispersive a material is, the lower values the Abbe number (ν_i) takes. Optical glasses can be classified in Crown (if $n_d > 1.6$, $\nu_d > 50$ or $n_d < 1.6$, $\nu_d > 55$) or Flint (if $n_d > 1.6$, $\nu_d < 50$ or $n_d < 1.6$, $\nu_d < 55$).²² The proximity between the yellow Fraunhofer line and the yellow sodium line allows us to maintain these criteria in terms of n_D and ν_D . The Abbe number was determined for the three ILs at room temperature, roughly 298 K. The calculated values are also included in Table 3, and their relative dispersions are less than 6%. For the ILs with an odd number of carbons in the alkyl chain, the Abbe number increases slowly as the carbon number does and so the material tends to be less dispersive, but data for longer alkyl chains are needed to clarify this tendency. PAN, which incorporates an odd number of alkyl groups in the cation alkyl chain, presents a lower Abbe number, and thus higher dispersive power than those of EAN and BAN. This behavior is expected, since high refractive index materials are usually more dispersive. Moreover, one can also observe in Table 3 that the studied PILs are more dispersive than silica, given the values of their refractive indexes and Abbe numbers. Finally, it must be noted that this number varies inversely with temperature. Fröba et al.²¹ measured the mean dispersion from 283.15 to 313.15 K in other ILs such as [EMIM][EtSO₄] ($\nu_D = 50.31$ at 283.15 K), [EMIM][NTf₂] ($\nu_D = 43.59$ at 283.15 K), and [OMA][NTf₂] ($\nu_D = 66.86$ at 283.15 K), and they report variations of -2.6, -2, and -10%, respectively, in this range of temperature, as expected for the PILs observed in this paper.

On the other hand, the variation of the refractive index with temperature at constant pressure P is known as the thermo-optic coefficient:²³

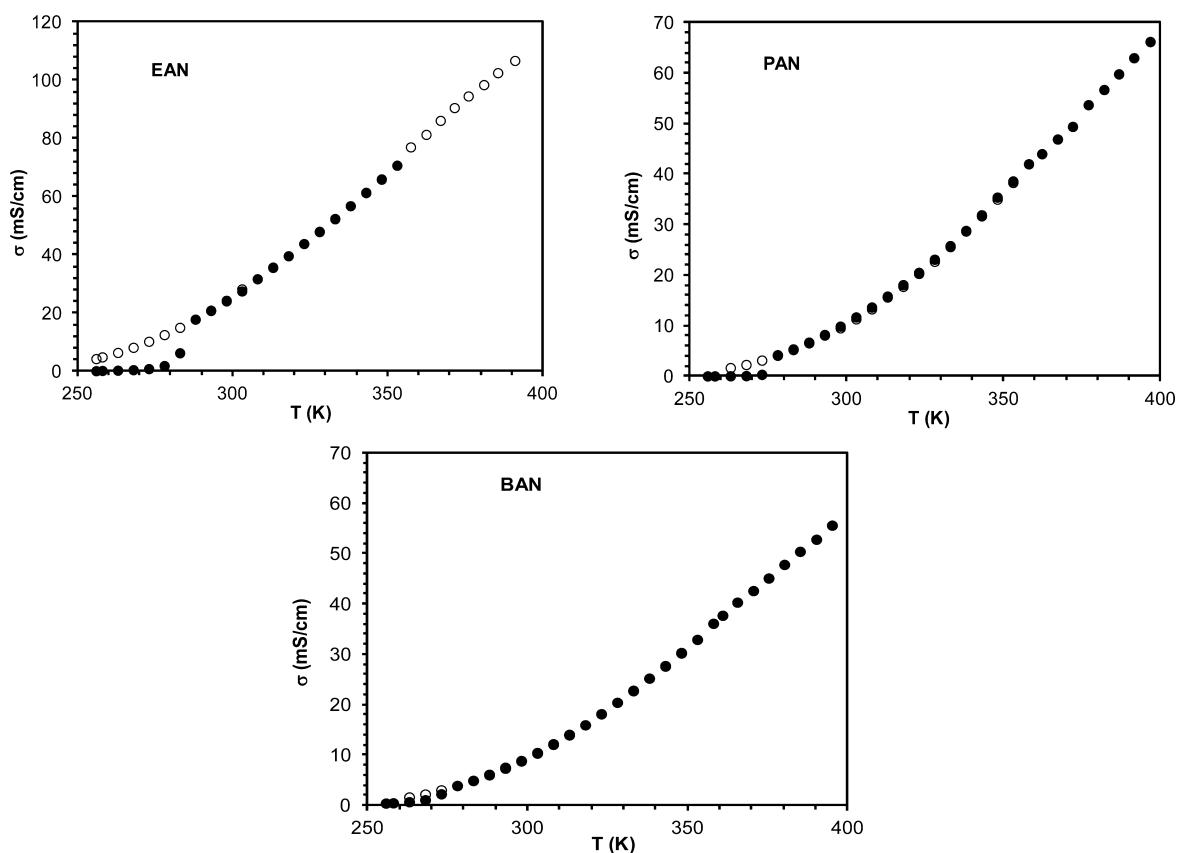


Figure 6. Behavior of the electric conductivity during the cooling–melting cycles for the PILs studied in this work. The open dots correspond to cooling, while solid dots correspond to melting.

$$\begin{aligned} \frac{dn_D(T, \rho)}{dT} &= \left(\frac{\partial n_D}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial n_D}{\partial T} \right)_P \\ &= -\alpha \rho \left(\frac{\partial n_D}{\partial \rho} \right)_T + \left(\frac{\partial n_D}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (18)$$

and in transparent materials it usually takes values between 10^{-3} and 10^{-6} K^{-1} , and it slightly depends on the wavelength of the incident light. This magnitude is the result of a delicate interplay between the thermal expansion or electrostriction (1st term on the right-hand side (rhs) of the above equation), and the thermal dependence of the electronic polarizability in conjunction with other temperature-dependent changes in the refractive index (second term on the rhs) that are less important in liquids. Positive thermal expansion coefficients induce a decrease of the slope of the refractive index vs T curve, whereas a positive change in polarizability with temperature increases it. Therefore, high thermal expansion materials usually exhibit negative thermo-optic coefficients, contrary to what could be expected for low thermal expansion materials. In ionic materials, the electrostriction term dominates over the other, and in consequence, the thermo-optic coefficients are negative.^{24,25} In fact, in our case, the plots in Figure 5 exhibit a quasi-linear relation between the refractive index and temperature with a negative slope. A linear fit ($r^2 = 0.9998$) returns the thermo-optic coefficients for each IL, which are shown in Table 3. The radii of the confidence intervals for the coefficients at a confidence level of 95% were $\pm 2.5 \times 10^{-6}$, $\pm 3.1 \times 10^{-6}$, and $\pm 3.1 \times 10^{-6}$ for EAN, PAN, and BAN, respectively. The calculated slopes become more negative as

the cationic alkyl chain length increases, so we conclude that the higher dilatation coefficients associated with lower degrees of hydrogen bonding are responsible for the dominant contribution to the thermo-optic coefficient of these PILs. This conclusion is reinforced if one takes into account that for alkanes dn/dT slowly increases with the chain length.²⁶

With respect to transport variables, Figure 6 represents the electric conductivity measurements for the three PILs analyzed in this paper down to temperatures for which the electric conductivity is essentially negligible within the experimental uncertainty. As can be seen in this figure, the three studied liquids show freezing–melting hysteresis loops at the liquid–solid phase transition, in the same fashion that has been recently shown by some of the authors for ILs of the imidazolium family.²⁷ These hysteresis cycles are a result of the energy barriers associated with the formation of the critical nuclei necessary for both melting and solidification to take place. However, contrary to what is observed in other nonprotic imidazolium-based ILs,²⁷ the supercooled regions observed for CnAN do not end in abrupt falls of the electric conductivity, and the homogeneous nucleation temperatures (by definition, the limit of stability of the supercooled liquid) are essentially identical to those where the electric conductivity becomes that of the solid phase. This is particularly visible in the case of EAN, and it suggests that the formation of the critical nuclei could possibly be frustrated by the extensive hydrogen bonding network $^+\text{NH}\cdots\text{O}^-$ in this PIL, which is known to exert a significant influence on the supercooled dynamics of liquids by inducing high-energy barriers for nucleation.²⁸ Moreover, the shape of the freezing–melting hysteresis loop is seen to depend

markedly on the length of the alkyl chain of the cation, since (i) the difference in conductivity between the supercooled liquid and the solid phase is larger for shorter chains and (ii) the width of the supercooled region (calculated as the difference between the solidification and melting temperatures) is smaller for ILs with longer cationic alkyl chains. Therefore, we conclude that the longer the cation alkyl chain, the weaker the stability of the supercooled liquid. This is once more related to the fact that the energy barriers for homogeneous nucleation are expected to increase with the amount of hydrogen bonds in the liquid.

On the other hand, Figure 7 shows the conductivity near ambient temperature together with the Arrhenius plot for the

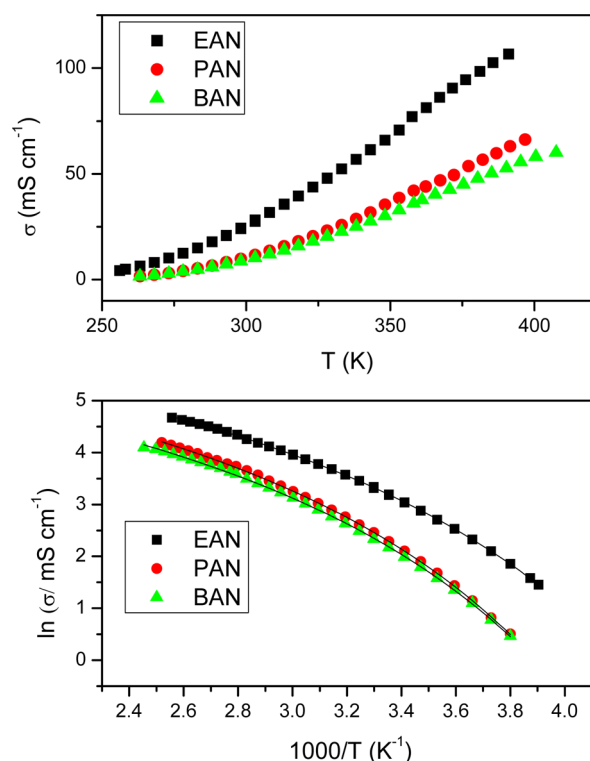


Figure 7. Temperature dependence of the conductivity (above) and Arrhenius plot (below) for the PILs analyzed in this paper. The lines shown in the lower plot correspond to the fittings to the VFT (eq 19) (parameters shown in Table 4).

conductivities of the analyzed PILs in this region, and Figure 8 presents the same plots for the viscosity. The viscosity of ILs has been reported to increase with increasing alkyl chain length, an effect normally associated with enhanced van der Waals forces.³ Surprisingly enough, the viscosity of PAN is larger than that of BAN, while its conductivity is also larger than that of its longer chain homologue, reflecting the different mechanisms involved in mass and charge transport. Moreover, as one can see, the conductivity of these compounds increases with temperature (as expected) in a nonlinear way, giving rise to a non-Arrhenius glassy dynamics. This glass transition in the low temperature region is known to be associated with an extraordinary slowdown of the relaxation and transport mechanism,^{29,30} due to the “dearth of configurations”, an enormous reduction of the number of accessible microstates (configurational entropy) that takes place as the temperature falls. As a consequence, the relaxation and transport processes

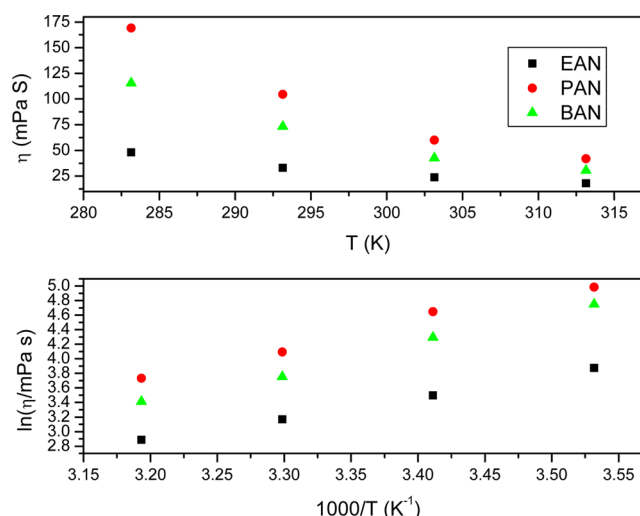


Figure 8. Temperature dependence of the viscosity (above) and Arrhenius plot (below) of the studied PILs.

suffer considerable restrictions that are universally governed by the Vogel–Fulcher–Tamman (VFT) relation:^{31,32}

$$\ln \sigma = \ln \sigma_{\infty} - \frac{DT_0}{T - T_0} \quad (19)$$

D is called the fragility index or strength index, and it is inversely proportional to the fragility of the liquid,³³ and T_0 is the vanishing mobility temperature or Vogel temperature. As for ILs, it is now a well-known fact that transport processes in ILs usually exhibit a thermal activation of the VFT type.³⁴ This form of the thermal activation equation is associated with the complex underlying relaxation dynamics with several relaxation times characteristic of disordered systems, and the corresponding correlation functions are usually described by means of a stretched exponential or Kohlrausch–Williams–Watts relaxation function, $\exp[-(t/\tau)^{\beta}]$.³⁵ This is explained in the framework of Adam–Gibbs (AG) theory,^{36,37} where the reduction of the available number of configurations upon cooling is associated with an increase in the size of cooperatively rearranging regions (CRR) in the liquid. According to the AG model, the Vogel temperature can be equated to the glass transition temperature for infinitely slow processes, where the glass transition becomes a true second-order phase transition.³⁸ This was approximately the case in this paper, since low cooling rates were used in the experiments. For $T \gg T_0$, this equation recovers the conventional Arrhenius expression, $\ln \sigma = \ln \sigma_{\infty} - E_A^{\Lambda}/k_B T$, when the activation energy of the conductivity, E_A^{Λ} , is the same for all the ionic hopping motions between holes. The measured data were fitted to the VFT expression, and the fitting coefficients obtained are shown in Table 3, including the effective activation energy. As it is well-known, the effective activation energy is related to the Vogel temperature and the fragility index by $B = Dk_B T_0$.³⁹ As can be seen, the conductivity at infinite temperature becomes lower as the alkyl chain length of the cation increases. The same trend is observed for the fragility index as the number of carbon atoms in the alkyl chain of the cation increases, but the Vogel temperature shows a maximum for PAN. Moreover, as one can see in Table 3, the fragility index and effective activation energy of PAN are slightly higher than those of BAN (although practically equal given the experimental uncertainties), reflecting a somehow

lower fragility of PAN. This implies that PAN is a stronger liquid than BAN and, therefore, that it has an energy landscape with less potential energy minima, occupying a lower position in the hierarchy of configurational excitability. This is somehow surprising, since, as we mentioned previously, Hirao et al.⁷ reported that a decrease in the cation size lowers the glass transition temperature (T_g) by decreasing the packing and cohesive energy of the salts. More specifically, for primary alkylammonium-based PILs, the glass transition temperature has been reported to increase slowly with increasing alkyl chain lengths for anion or cation. Similar nonmonotonic trends were previously reported for a closely related series like that of ethyl-, propyl-, butyl-, and pentylammonium formate,¹² in which the melting temperatures of ethyl- and butylammonium formates are lower than those of the other members of the series. If this trend is associated with the existence of an odd number of carbon atoms in the cationic alkyl chains has to be proved analyzing the next member of the alkylammonium nitrate family, and reducing the experimental and computational uncertainties.

As shown in the fragility plot in Figure 9, the same conclusion can be reached from the analysis of the viscosity

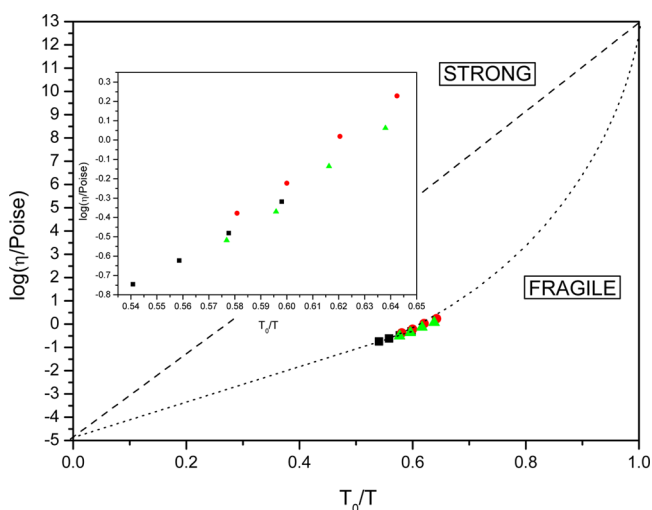


Figure 9. Fragility plot for the studied PILs. The inset shows the experimental data in the studied temperature range.

data, where we can see that PAN is slightly stronger than BAN, which is in turn a little more fragile than EAN, reflecting the lower hydrogen bonding degree of BAN.³⁹ Once more, one must recall that chains with an odd number of carbon atoms pack worse than their even-numbered counterparts, so they are expected to give rise to less structured environments in the bulk IL, and that could possibly be the reason behind the somehow anomalous behavior of PAN. Moreover, all the hereby studied PILs belong to the intermediate region of the fragility scale, as

PILs are known to.⁴⁰ As it is well-known, fragility is a measure of the thermal sensitivity of the liquid structure. The glassy structures of “fragile” liquids collapse under subtle variations of the temperature, changing to states of considerable fluctuation of the structural arrangement and coordination states.⁴⁰ These liquids are in contrast with the so-called “strong” liquids, which show greater resistance to structural rearrangements even under wide variations of temperature.

Moreover, we have specifically analyzed the high temperature data of both conductivity and viscosity, where approximately Arrhenius behavior is expected, and the parameters are shown in Table 5. As can be seen in this table, the limiting conductivities follow the same trend as that detected in the complete VFT fits, and the activation energies exhibit the same inversion for PAN, since for this compound the activation energy is greater than that for BAN. Moreover, Table 5 compares the activation energies obtained from the fits to Arrhenius-like equations of both the conductivity and viscosity experimental measurements. As both activation energies are not equal, the Walden equation $\Lambda\eta = cte$ is not followed, and thus, the mechanism of electric conduction by these liquids cannot be considered completely ionic or electrophoretic. The Walden rule is often obeyed by ionic solutions of large and weakly coordinating ions in solvents with nonspecific ion–solvent interactions, where ion migration is the only mechanism behind ion mobility and electric conductivity. However, in dense ionic systems, deviations from the conventional Walden rule are registered, due to ionic association and other correlations that influence conductivity. Particularly, ILs are normally well under the ideal line typical of highly diluted, totally dissociated, strong electrolyte solutions, as can be seen in Figure 10 for the

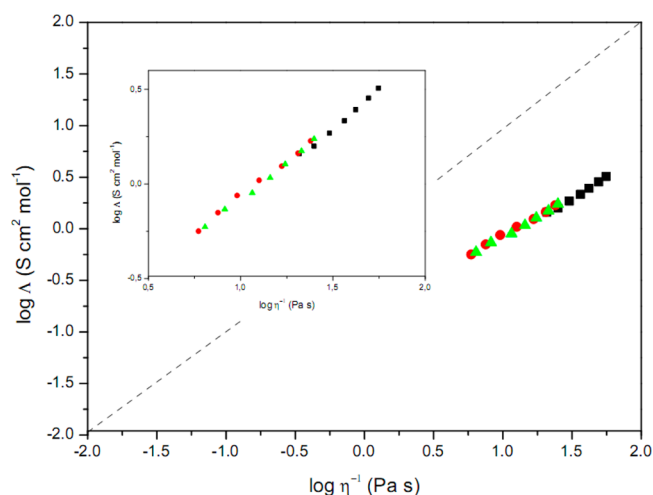


Figure 10. Walden plot of the studied PILs. The inset shows the experimental data in the studied temperature range.

Table 5. Fitting Parameters of Experimental Conductivity and Viscosity of the Studied PILs to Arrhenius Equations

	conductivity		viscosity		ζ^{Walden}	$\zeta = \frac{E_A^\Lambda}{E_A^\eta}$
	$\ln \sigma_\infty$ (mS cm ⁻¹)	E_A^Λ (kJ mol ⁻¹)	$\ln \eta_\infty$ (mPa s)	E_A^η (kJ mol ⁻¹)		
EAN	11.21 ± 0.16	19.87 ± 0.54	-6.46 ± 0.22	24.26 ± 1.91	0.83 ± 0.03	0.83 ± 0.07
PAN	12.97 ± 0.23	26.50 ± 0.54	-8.45 ± 0.97	31.66 ± 2.40	0.75 ± 0.02	0.84 ± 0.06
BAN	12.59 ± 0.18	25.89 ± 0.42	-9.5 ± 0.66	33.49 ± 1.66	0.77 ± 0.02	0.77 ± 0.04

presently reported PILs. Specifically, this subionic behavior—associated with small populations of ions or low degrees of ionicity³⁹—has been abundantly reported in the literature for PILs (see, e.g., Belieres and Angell,³⁹ MacFarlane et al.,⁴⁰ or Yoshizawa et al.⁴¹). Moreover, recently the Walden plot has been generalized for ILs to the so-called fractional Walden rule, $\Lambda\eta^\zeta = C$, where C is a temperature-dependent constant known as the Walden product. The slope of the fractional Walden plot, ζ , is related to the degree of association of the ions, and must be approximately equal to the ratio of the activation energies of conductivity and viscosity. This is seen to be the case for the studied PILs, since ζ values calculated from the Walden plot are in good agreement with those obtained from the conductivity and viscosity Arrhenius analysis (see Table 5). Once again, in order to rationalize the observed behavior of the ionicity, one must recall that these systems are highly nanostructured materials. Nanoscale heterogeneities are mainly due to solvophobic interactions between alkyl groups, so they are enhanced as the number of carbon atoms in the molecular architecture of the ions is increased, but electrostatic and hydrogen bonding also play important roles in the nanostructuring of the bulk mixture.⁴² The existence of persistent nanostructure is known to provoke a decrease of the mobility of the ions in the bulk IL.⁴³ This is compatible with our observation that BAN has the lowest conductivities of the studied series. However, the slightly higher viscosity of PAN induces a somewhat larger ionicity of this compound, although the differences are very small in this case. This is probably associated with the fact that alkane chains with an odd number of carbon atoms are known to pack worse than their even-number counterparts.

Table 4. Fitting Parameters of the Experimental Conductivity of the Studied PILs to the VFT Equation (eq 19)

LI	A (S cm ⁻¹)	D	T ₀ (K)	B (kJ mol ⁻¹)
EAN	87.99 ± 1.95	2.73 ± 0.05	169.34 ± 0.83	3.84
PAN	64.17 ± 1.91	2.67 ± 0.06	181.90 ± 0.98	4.04
BAN	52.38 ± 2.08	2.65 ± 0.08	180.65 ± 1.41	3.98

CONCLUSIONS

In the present paper, we report a systematic study of the effect of the cationic chain length on several equilibrium and transport properties of the first members of the alkylammonium nitrate PIL family (ethylammonium, propylammonium, and the newly synthesized butylammonium nitrate) in the temperature range between 10 and 40 °C. We measured densities and sound velocities, calculating the dilatation coefficients and compressibilities. Rao's coefficients have also been a matter of study, and they were seen to increase with the alkyl chain length, and also slightly with temperature for each compound. Surface tension was analyzed, and we calculated the surface entropies and enthalpies proving that the temperature dependence of the surface tension can be adequately understood using the Guggenheim equation, which can be deduced from a modified harmonic oscillator model for pseudolatice ILs. The surface energies and temperatures of vanishing surface tension increase as the alkyl chain length increases, reducing the degrees of hydrogen bonding, and the behavior of the surface thermal coefficients is also adequately

explained with this reduction. Besides, refractometry measurements proved that the refractive index of PAN is higher than those of the other two studied PILs, and that of BAN is even lower than the one corresponding to EAN at high temperatures. Moreover, the Abbe number at room temperature exhibits a minimum for PAN in the studied series. Notwithstanding these seemingly anomalous behaviors, the thermo-optic coefficient displays a monotonic decrease with the alkyl chain length in marked contrast to what happens in alkanes, reflecting that in these cases the influence of the electrostrictive contribution dominates over the thermal dependence of the polarizability. Likewise, transport properties such as conductivity and viscosity were measured and the influence of the cationic chain length in the supercooled liquid region analyzed. Hysteresis loops were seen to exist for solidification–melting cycles of these PILs, and the effect of the length of the alkyl chain length of the cation on the size of the loop analyzed, showing that longer chains lead to a narrowing of the supercooled region. Moreover, the temperature dependence of the conductivity was studied in the Vogel–Fulcher–Tamman (VFT) framework, obtaining fragility indexes, effective activation energies, and Vogel temperatures. Once again, PAN was seen to have a somewhat different behavior, proving to be the strongest of the three studied PILs. All the studied systems were found to be subionic and fragile liquids by means of the fragility and Walden plots, respectively, with PAN exhibiting the lowest fragility and the highest ionicity of all the studied compounds. All the reported observations are compatible with a decrease of the degree of hydrogen bonding and a more persistent nanostructure in the bulk mixtures due to enhanced hydrophobic interactions with the cationic chain length of the PILs. The analysis of the solvation mechanisms of dissolved inorganic salts and their influence on the physical properties of these ILs is currently in progress.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: luismiguel.varela@usc.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the financial support of Xunta de Galicia through the research projects of references 10-PXI-103-294 PR and 10-PXIB-206-294 PR. All of these research projects are partially supported by FEDER funds. J.C. and T.M.-M. thank the Spanish ministry of Education for their FPU grants.

REFERENCES

- (1) Wilkes, J. S.; Zaworotko, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- (2) Patrascu, C.; Gauffre, F.; Nallet, F.; Bordes, R.; Oberdisse, J.; de Lauth Viguier, N.; Mingotaud, C. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 99–101.
- (3) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
- (4) Bordel Velasco, S.; Turmine, M.; Di Caprio, D.; Letellier, P. *Colloids Surf., A* **2006**, *275*, 50–54.
- (5) Fernández-Castro, B.; Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Fazer, E.; Cabeza, O.; Rodríguez, J. R.; Turmine, M.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8145–8154.
- (6) Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10022–10031.
- (7) Hirao, M.; Sugimoto, H.; Ohno, H. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4168–4172.
- (8) Rao, R. *Indian J. Phys.* **1940**, *14*, 109–116.

- (9) Nozdrev, V. Z. *The Use of Ultrasonics in Molecular Physics*; McMillan: New York, 1965.
- (10) Hartmann, B. J. *Acoust. Soc. Am.* **1979**, *65*, 1392–1396.
- (11) Madigosky, W. M.; Rosenbaum, I.; Lucas, R. J. *Acoust. Soc. Am.* **1981**, *69*, 1639–1643.
- (12) Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodziewska, I.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.
- (13) Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Vila, J.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *49*, 165–171.
- (14) Defay, R.; Prigogine, I. In *Surface tension and adsorption*; Longmans, Green & Co. Ltd.: London, 1966; pp 36–38.
- (15) Turmine, M.; Duvivier, S.; Mayaffre, A.; Letellier, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 125–129.
- (16) Malham, I. B.; Letellier, P.; Turmine, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14212–14214.
- (17) Eötvös, L. *Ann. Phys.* **1886**, *27*, 448–459.
- (18) Guggenheim, E. A. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 253–261.
- (19) Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; Wiley: New York, 1997; p 50.
- (20) Bohdanský, J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2982–2986.
- (21) Fröba, A. P.; Kremer, H.; Leipertz, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12420–12430.
- (22) Smith, W. *Modern Optical Engineering*; McGraw-Hill: New York, 1966.
- (23) Prod'homme, L. *Phys. Chem. Glasses* **1960**, *1*, 119–122.
- (24) Ghosh, G. *Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*; Academic Press: New York, 1998; p 199.
- (25) Palik, E. D. Thermo-optic coefficients. *Handbook of optical constants of solids*; Academic Press: San Diego, CA, 1991.
- (26) Kaplan, S. G.; Burnett, J. H. *Appl. Opt.* **2006**, *45*, 1721–1724.
- (27) Vila, J.; Fernández-Castro, B.; Rilo, E.; Carrete, J.; Domínguez-Pérez, M.; Rodríguez, J. R.; García, M.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *320*, 1–10.
- (28) Roland, C. M.; Casalini, R.; Bergman, R.; Mattsson, J. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 012201(1)–012201(4).
- (29) Angell, C. A. In *Complex Behaviour of Glassy Systems*; Rubí, M., Pérez-Vicente, C., Eds.; Springer: Berlin, 1997.
- (30) Kitamura, T. *Phys. Rep.* **2003**, *383*, 1–94.
- (31) Vogel, H. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
- (32) Tamman, G.; Hesse, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- (33) Böhmer, R.; Ngai, K. L.; Angell, C. A.; Plazek, D. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4201–4209.
- (34) Vila, J.; Gines, P.; Pico, J. M.; Franjo, C.; Jimenez, E.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *242*, 141–146.
- (35) Metatla, N.; Soldera, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9680–9685.
- (36) Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139–146.
- (37) Gibbs, J. H.; DiMarzio, E. A. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 373–383.
- (38) Martinez, L. M.; Angell, C. A. *Nature (London)* **2001**, *410*, 663–667.
- (39) Belieres, J.-P.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4926–4937.
- (40) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Izgorodina, E. I.; Abbott, A. P.; Annat, G.; Fraser, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962–4967.
- (41) Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- (42) Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164–4166.
- (43) Yan Shen; Kennedy, D. F.; Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Mulder, R. J.; Nigel Kirby, N.; Song, G.; Drummond, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7981–7992.



Liquid–solid–liquid phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of ten imidazolium-based ionic liquids

J. Vila^a, B. Fernández-Castro^b, E. Rilo^a, J. Carrete^b, M. Domínguez-Pérez^a, J.R. Rodríguez^b, M. García^b, L.M. Varela^b, O. Cabeza^{a,*}

^a Mixtures Group, Dpto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira, s/n, 15008 A Coruña, Spain

^b Dpto. de Física de la Materia Condensada, Fac. de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 November 2011

Received in revised form 5 February 2012

Accepted 8 February 2012

Available online 17 February 2012

Keywords:

Imidazolium

Ionic liquids

Melting point

Electrical conductivity

Hysteresis loop

ABSTRACT

This paper extends previous ionic conductivity measurements to the phase transition between liquid to solid states, where we present measurements for increasing and decreasing temperatures. Data show the existence of hysteresis loops for some ILs, while others do not present any transition (at least it is not measurable). Seven of the studied ILs have 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIM) as a common cation, which allows us to observe the anion influence, and four IL compounds have tetrafluoroborate (BF_4^-) as common anion and the 1-alkyl-3-methyl imidazolium as cation with four different alkyl chains (ethyl, decyl, dodecyl and hexadecyl). The hysteresis loop differs in shape and amplitude for the different IL compounds presented here, thus some of them present a closed hysteresis loop, without any jump in the value of ionic conductivity, while other ILs have a sharp decrease of the conductivity at a given temperature, and so they present open hysteresis loops. Those hysteresis loops are presented here for the first time and it is shown that they are different for the studied ILs. These measurements demonstrate the capacity of the ILs to maintain its liquid state characteristics (being so in a super cooled liquid state) when temperature decreases well below its melting point (up to 60 K for some compounds). We explain it as resilience of the pseudolattice structure already present in liquid state to become a rigid crystalline structure, typical of these ILs at solid state.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are defined as chemical compounds formed solely by ions and having melting points below 100 °C, but most usually around or below room temperature. The existence of an IL at moderate temperatures is not yet well understood theoretically, because the strong electrostatic forces among ions should provoke the collapse of the system to its solid state. The most probable cause of their liquid state comes from the large asymmetry in the sizes of cations and anions, which preserves a big attraction force between them. In contrast, if sizes are too big due to large alkyl chains, the Van der Waals forces become important and so melting temperature of the IL increases. The equilibrium between these two inter-molecular forces provoke that the lower melting temperature is achieved for the ILs with alkyl chains about five or six carbon atoms for any given IL family (in particular for the 1-alkyl-3-methyl imidazolium) [1].

As it is well known, many applications for ILs in the field of green chemistry have been proposed, and some of the most interesting

are related with electrochemical processes. Among them we can mention its use as charge transport medium in energy generators (e.g. Li batteries), as electrolytic media in electro-deposition processes [2,3], or even to improve solar cells, both as refrigerant fluid [4] and as an electrolyte for Dye-Sensitised Solar Cells (DSSC) [5]. In order to explore these numerous applications, it is first necessary to experimentally measure their most important physical magnitudes. Among them, the electrical (or ionic) conductivity is one of the characteristic magnitudes of ILs because they are the only pure liquids (excluding mercury) with electrical conductivity in the range of mS/cm at room temperature. In addition, this is a crucial magnitude to develop the proposed electrochemical applications of ILs [1–3,5]. Moreover, electrical conductivity data provide information about the density of free ions and their mobility, which is crucial to develop a theoretical model capable of explaining the data measured for each IL and to predict those not available. Some steps in this direction have been performed and, particularly, the Bahe–Varela theory, based in the existence of a pseudorectangular arrangement of IL ions, is giving good results [6]. Since our first paper [7], where we demonstrate the Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) behavior of the temperature dependence of electrical conductivity for ILs, a few more papers have published similar data [8–15] for more imidazolium based ILs, confirming in all cases our

* Corresponding author. Tel.: +34 981 167000; fax: +34 981 167065.

E-mail address: oscabe@udc.es (O. Cabeza).

Nomenclature

List of symbols

A, B	fitting parameters
C	concentration
E_a	activation energy
k_B	Boltzmann constant
N	number of data points used to fit a given equation
n	number of carbon atoms of the alkyl chain
s	standard deviation
$s\%$	percentile standard deviation
T	temperature
T_0	Vogel temperature
T_f	freezing temperature
T_g	glass transition temperature
T_m	melting temperature
T_S	solidification temperature
κ	ionic (or electrical) conductivity
κ_∞	ionic conductivity at infinite temperature
κ_{cal}	calculated ionic conductivity
κ_{exp}	experimentally measured ionic conductivity

reported VTF behavior. Moreover, other paper focused on ionic conductivity of pyrrolidinium, pyridinium and ammonium based ILs [16] reported similar results. However, in all published papers appears data for decreasing temperatures in the liquid state but, at our knowledge, none of them covers the liquid–solid–liquid transition temperature region.

Here, we report experimental measurements of the electrical conductivity of ten imidazolium based ILs versus temperature at atmospheric pressure. The range of temperatures analyzed in this paper depends on each IL, and it was selected to include each melting transition and extending at least 100 K above and at least 50 K below it. The analyzed ILs were selected to have their melting points above room temperature because when melting temperatures are lower, the electrical conductivity value is very small in the transition, and near the conductivitymeter resolution of 2 nS cm^{−1}. All the studied ILs are commercial, relatively cheap and among the most investigated for electrochemical applications [1–3]. The ILs measured can be classified in two different series: The first one allows us to study the anion influence, and it includes 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIM⁺) with different anions such as chloride (Cl[−]) (two samples with different purity grade); bromide (Br[−]), iodide (I[−]), tetrafluoroborate (BF₄[−]) hexafluorophosphate (PF₆[−]) and tosylate (CH₃–C₆H₄–SO₃[−], TS). The second group allows the study of the cation length influence, and they have common BF₄[−] anion and different 1-alkyl-3-methyl imidazolium cation, with the alkyl chain being decyl (DMIM⁺), dodecyl (dDMIM⁺), and hexadecyl, (hDMIM⁺). Obviously, the EMIM–BF₄ belongs to both series. To the best of our knowledge, it is the first time that measurements like the ones presented here are reported, particularly the different hysteresis loop of the electrical conductivity in the liquid–solid–liquid phase transitions for each of the studied ILs. Additionally, data for the ionic conductivity in the solid phase of any IL have not been published before.

2. Experimental

Two of the chemicals used, EMIM–Br and one of the EMIM–Cl, are from Aldrich, and they present purities higher than 97% and 93% (BASF quality), respectively. The other seven ILs measured are from Solvent Innovations (actually absorbed by Merck), and all of them present a purity better than 98%. The main characteristics of the ILs used are included in Table 1, including purity, chemical

Table 1

Mean characteristics of the ionic liquids measured.

Ionic liquid	Purity	Molecular weight	Formula	Water content
EMIM–Cl	>99%	146.62	C ₆ H ₁₁ ClN ₂	297.8 ppm
EMIM–Cl	>93%	146.62	C ₆ H ₁₁ ClN ₂	<0.1%
EMIM–Br	>97%	191.07	C ₆ H ₁₁ BrN ₂	<0.1%
EMIM–I	>98%	238.07	C ₆ H ₁₁ IN ₂	<0.5%
EMIM–PF ₆	>99%	256.13	C ₆ H ₁₁ F ₆ N ₂ P	149.7 ppm
EMIM–TS	>99%	282.36	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	835.4 ppm
EMIM–BF ₄	>98%	197.97	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	<0.1%
DMIM–BF ₄	>98%	310.18	C ₁₄ H ₂₇ BF ₄ N ₂	<0.1%
dDMIM–BF ₄	>98%	338.24	C ₁₆ H ₃₁ BF ₄ N ₂	<0.1%
hDMIM–BF ₄	>98%	394.34	C ₂₀ H ₃₉ BF ₄ N ₂	<0.5%

formulae, molar weight and water content. The ILs where used as they came from the dealers, and no further purification or analysis were performed. As it is well known, all the ILs used are hygroscopic, as recently measured quantitatively by some of us [17]. To avoid water contamination we have manipulated all compounds in an inert atmosphere chamber with dry air or Ar (being the relative humidity grade lower than 10%), where the measurement cell was inserted in a tube with the corresponding compound, and sealed before take it to the atmosphere to perform the measurement, since even a very small water quantity mixed with the IL is known to increase its electrical conductivity [18,19]. Water content certified by the dealer is included in Table 1 for all ILs used.

The ionic conductivity data (κ) reported here has been measured at a constant frequency of 500 Hz using a conductimeter from CRISON, model GLP31. We used two different measuring cells, one with a cell constant $C \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (indicated to measure ionic conductivity values from 5×10^{-3} to 100 mS cm^{-1}) and another one with $C \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (to measure values from 2×10^{-6} to 0.5 mS cm^{-1}). The resolution of the conductimeter with the indicated measuring cells (and within the corresponding range) is better than 1% of the measured value (with a minimum resolution of $2 \times 10^{-6} \text{ mS cm}^{-1}$). All data presented here have been measured several times in different samples to ensure its reproducibility, which is better than 5% in absolute value. Both measuring cells are formed by two parallel plane plaques covered with platinum oxide and they were used to measure both phases, liquid and solid. The detailed measurement procedure has been described previously [20]. Temperature of the sample was controlled using two different thermostatic baths. For measurements between -15°C and 120°C (258 K and 393 K) we use a Julabo F25 thermostat calibrated with an external sensor Crison T-637, while to measure samples below -15°C or above 120°C temperature control was achieved by means of a Lauda Pro-line RP 890 with a measurement range that extends from -95°C to 200°C (178–473 K). In both systems the temperature precision is better than 0.1 K. It is important to note that in this work all measurements were done by means of a static isothermal method, thus we wait about 15 min with the sample at constant temperature before any single measurement was performed. At the phase transition we waited for at least 30 min with the sample at constant temperature before measuring its κ , thus we let the sample perform the ionic rearrangement that happens at solidification. To illustrate this effect, we show in Fig. 1(a)–(c) the time evolution of the electrical conductivity of EMIM–Br when temperature of the thermal bath (in which the sample is immersed) is abruptly lowered by about 8 K (the exact temperature change appears in the corresponding figure). In Fig. 1(a) we observe the time evolution of κ when its temperature is reduced being the sample in its liquid state, in Fig. 1(b) when it is in solid state (note the difference in the κ value with previous figure), and in Fig. 1(c) temperature is reduced just at the transition between liquid and solid states (which we call here the solidification temperature, T_S). Far above or below T_S , the electrical conductivity of the IL reaches its final value after

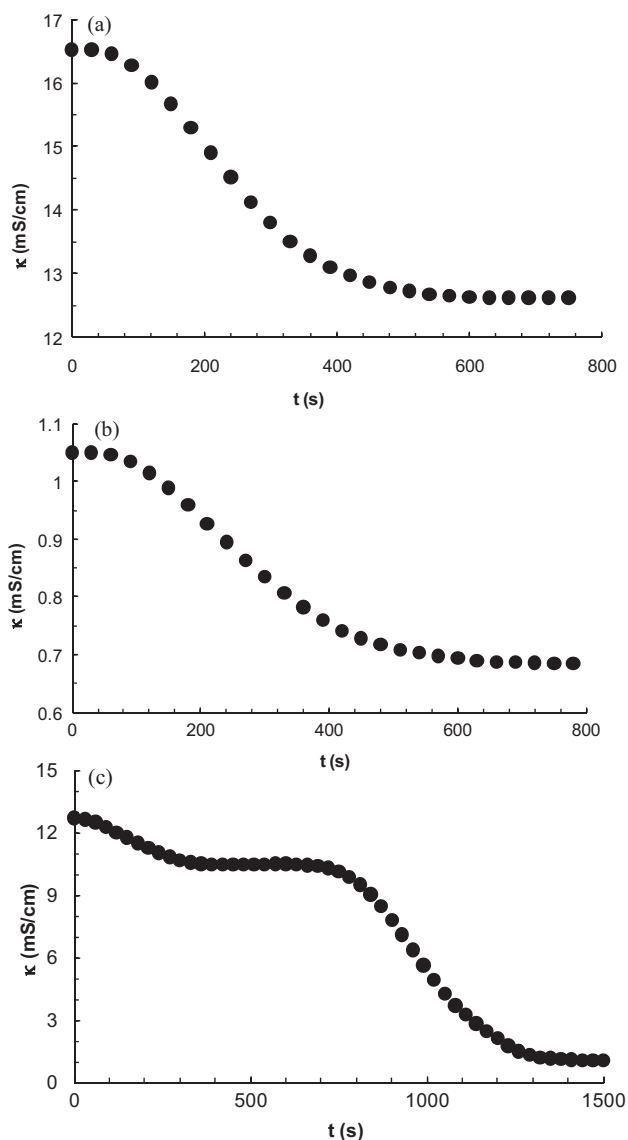


Fig. 1. Electrical conductivity value evolution with time when temperature of the thermostat is reduced about 8 K in three different regions: (a) liquid state (from 348.2 K to 340.3 K), (b) solid state (from 335.4 K to 326.9 K) and (c) phase transition (from 340.5 K to 333.5 K).

approximately 600 s (note that the thermostat takes less than 300 s to stabilize the new temperature). In contrast, at the phase transition the conductivity takes approximately 25 min to reach its stationary value because now κ presents a two-step decrease as observed in Fig. 1(c): the first one is associated to temperature homogenization of the IL sample (as in the precedent figures), and the second one is probably due to ionic structural reorganization that happens in the bulk of the IL in the transition to solid state. This Fig. 1 demonstrate that common automatic methods of constant temperature gradient to measure $\kappa(T)$ are not appropriate to measure the liquid–solid–liquid transition or T_S . It is important to note that the characteristic time of ionic rearrangement to pass from super-cooled liquid to solid state is very high (at least 24 h). This fact does not affect our findings because majority of applications the sample will be shorter times at super-cooled temperature.

3. Results and discussion

In Figs. 2–4 we plot the measured values of the ionic conductivity, κ , of the ten ILs studied in logarithmic scale versus temperature,

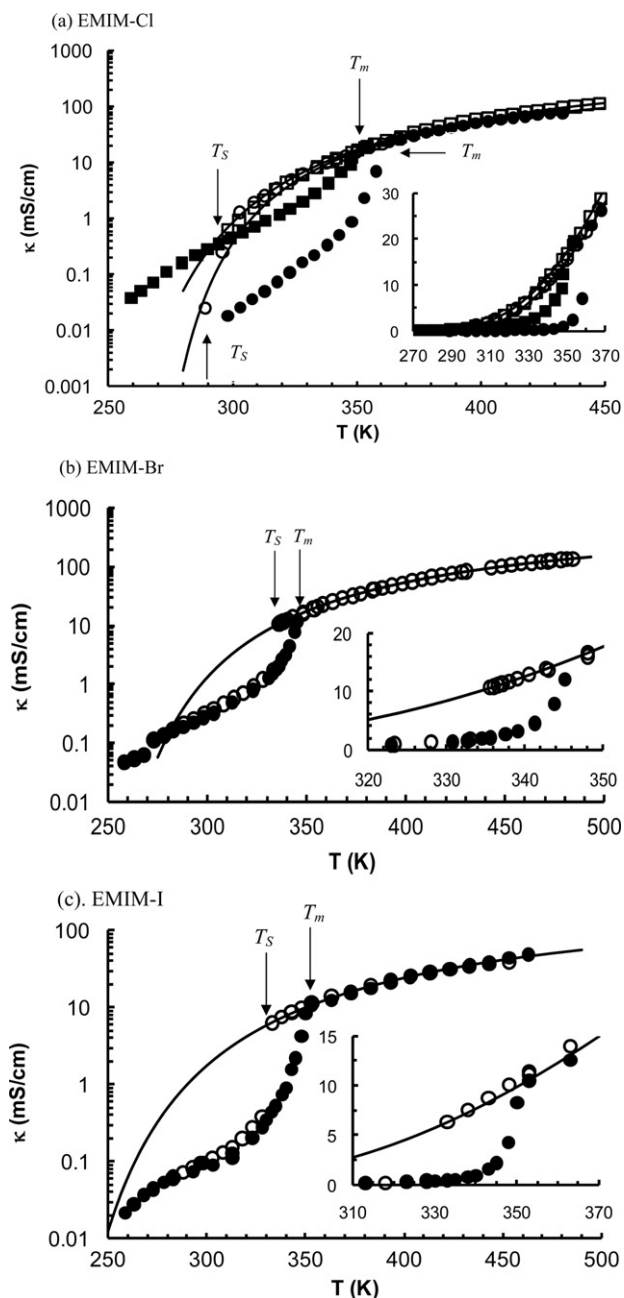


Fig. 2. Arrhenius plot of the electrical conductivity, κ , vs. temperature for three halogenated EMIM-based ILs: (a) EMIM-Cl, where dot and square symbols corresponds to, respectively, samples with a purity better than 99% and 93%; (b) EMIM-Br and (c) EMIM-I. Lines are the best fit of the VTF Eq. (2) with the parameters given in Table 5. T_m and T_S mean, respectively, melting and solidification temperatures. Open symbols are for data taken when temperature was decreasing and solid symbols when it was increasing. The inset shows a linear representation of the hysteresis at the liquid–solid–liquid phase transition.

both for decreasing temperatures (open symbols) and increasing ones (solid symbols). In the insets of each figure a zoom of the hysteresis loops at the phase transition are presented with the κ axis in linear scale. In Fig. 2 we present curves for the ILs with a halogen anion, being the data values measured in Tables 2a and 2b. Thus in Fig. 2(a) we show data for the EMIM-Cl (where square symbols represent the sample with 93% purity and dot ones that with a 99% purity); in Fig. 2(b) we plot the data for EMIM-Br, and in Fig. 2(c) we show those for EMIM-I. In Fig. 3(a) the data for EMIM-PF₆ are shown, and in Fig. 3(b) those for EMIM-TS, being the measured data of these two compounds compiled in Table 3. Finally, in Tables

Table 2a
Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

EMIM–Cl (99%)				EMIM–Cl (93%)			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Decreasing		Increasing		Decreasing		Decreasing	
366.7	26.7	328.1	0.165	453.1	118	328.1	6.04
360.4	21.5	333.1	0.220	448.1	112	322.0	4.40
355.1	18.7	338.1	0.335	443.1	106	317.5	3.29
350.1	15.7	343.1	0.502	438.1	101	312.7	2.14
345.6	13.3	348.1	0.871	433.1	95.5	308.8	1.57
341.2	11.2	353.1	2.35	428.1	89.9	302.7	0.939
337.8	9.75	358.1	7.01	423.1	84.1	298.2	0.622
333.5	8.02	363.1	23.0	418.1	78.3	Increasing	
328.4	6.28	368.1	26.2	413.1	72.6	259.3	0.0386
323.7	4.87	373.1	30.0	408.1	67.6	263.1	0.0513
317.7	3.44	378.1	33.9	403.1	62.9	268.1	0.0724
312.8	2.56	383.1	37.7	398.1	58.4	273.4	0.110
308.7	1.94	388.1	41.7	393.1	53.4	279.6	0.161
302.9	1.29	393.1	45.8	388.1	48.5	284.8	0.218
295.8	0.249	398.1	50.1	383.1	43.8	285.7	0.223
289.0	0.025	403.1	54.2	378.1	38.6	289.7	0.284
Increasing		408.1	58.5	373.1	34.1	290.2	0.284
298.1	0.0183	413.1	62.6	367.8	28.7	294.5	0.351
303.1	0.0254	418.1	66.6	362.0	24.9	299.3	0.449
308.1	0.0358	423.1	70.3	357.2	21.2	304.1	0.565
313.1	0.0496	428.1	73.8	354.2	19.5	309.1	0.707
318.1	0.0741	433.1	77.1	350.5	16.7	313.3	0.906
323.1	0.109			348.1	15.4	318.9	1.18
				341.9	12.1	323.2	1.47
				338.5	10.2	328.4	2.01
				334.1	8.27	333.2	2.79

Uncertainties are $\pm 1\%$ for κ and ± 0.1 K for T.

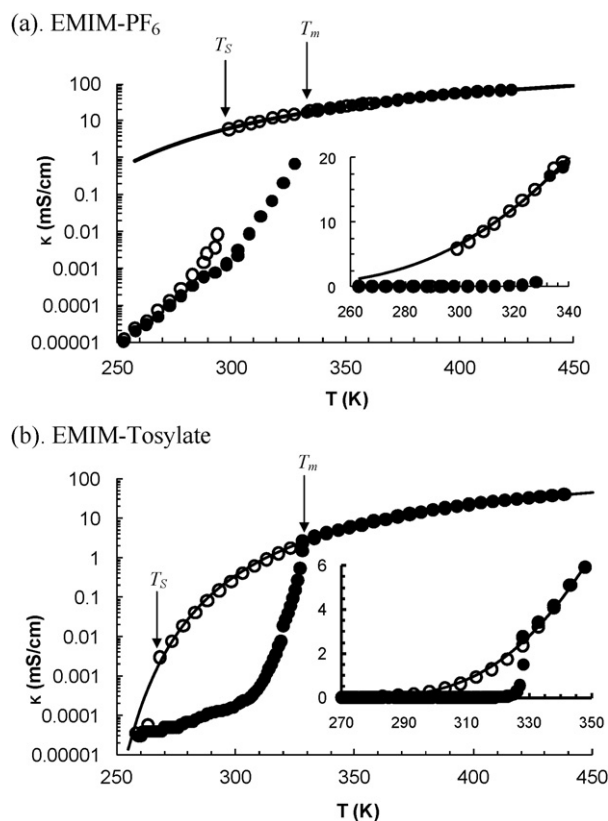


Fig. 3. Arrhenius plot of the electrical conductivity, κ , vs. temperature for two EMIM-based ILs: (a) EMIM–PF₆ and (b) EMIM–Tosylate. Lines are the best fit of the VTF Eq. (2) with the parameters given in Table 5. T_m and T_s means, respectively, melting and solidification temperatures. Open symbols are for data taken when temperature was decreasing and solid symbols when it was increasing. The inset shows a linear representation of the hysteresis at the liquid–solid–liquid phase transition.

4a–4c and Fig. 4(a)–(d) we show the measured data for the 1-alkyl-3-MIM–BF₄ (AMIM–BF₄) with, respectively, the alkyl chain ethyl (A≡E), decyl (A≡D), dodecyl (A≡dD) and hexadecyl (A≡hD).

Let us analyze first the liquid state of the different ILs at temperatures above the melting point (T_m). As can be observed in Figs. 2–4, the κ value increases more than one order of magnitude every 100 K of temperature for all the analyzed imidazolium ILs. As explained in a previous paper [7], ILs in liquid state do not present a pure $\kappa(T)$ exponential dependence (Arrhenius behavior) as many molten salts do, which would correspond to a thermally activated process with a temperature-independent activation energy [21]. Instead, the electrical conductivity closely follows a Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) type equation [22],

$$\kappa = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{(T - T_0)} \right] \quad (1)$$

where A , B and T_0 are fitting parameters. Let us note that some authors relate T_0 with the glass temperature, T_g , but other authors names T_0 as the Vogel temperature, which is higher than the real T_g obtained from viscosity measurements, DSC or even from ionic conductivity (at temperature when κ is below 10^{-12} S m^{−1}) [15]. As observed, Eq. (1) recovers the Arrhenius one when $T_0 \rightarrow 0$, we can relate the fitting parameters of the VTF type equation to the physical parameters of the Arrhenius equation to obtain: $A = \kappa_\infty$ (the electrical conductivity that the sample would have at infinite temperature), and $B = E_a/k_B$ (where E_a is the activation energy for electrical conduction and k_B is the Boltzmann constant) [7,22]. The modified version of the VTF type Eq. (1) would then read

$$\kappa = \kappa_\infty \exp \left[-\frac{E_a}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (2)$$

The solid lines in Figs. 2–4 correspond to the best fit of Eq. (2) to the data in the liquid state (i.e. above the melting temperature, T_m) and in Table 5 we show the obtained fitting parameters: κ_∞ , E_a and T_0 , some of them presented already in Ref. [8]. Observe that the extrapolation of the obtained curves fits properly the data from the

Table 2b

Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

EMIM-Br				EMIM-I			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
<i>Decreasing</i>				<i>Decreasing</i>			
484.1	137	343.1	13.6	453.1	39.1	278.1	0.0541
481.1	134	337.3	11.3	443.1	37.4	273.1	0.0448
478.1	132	333.1	1.70	433.1	34.3	268.1	0.0369
473.1	128	328.1	1.20	423.1	31.4	263.1	0.0277
471.6	125	323.4	0.921	413.1	28.4	258.6	0.0216
468.1	122	318.2	0.710	403.1	25.5	<i>Increasing</i>	
463.1	117	313.3	0.579	393.1	22.4	263.1	0.0287
458.1	112	308.0	0.467	383.1	19.3	273.1	0.0424
453.1	107	303.3	0.386	373.1	15.8	283.1	0.0576
448.1	102	298.6	0.320	363.1	14.0	293.1	0.0738
443.1	97.9	293.2	0.258	353.1	11.4	303.1	0.0901
430.6	84.1	288.1	0.209	348.1	10.0	313.1	0.112
428.1	81.8	282.9	0.170	343.1	8.71	296.8	0.0952
423.1	77.1	278.2	0.140	338.1	7.52	313.1	0.129
418.1	71.9	273.1	0.113	333.1	6.33	323.1	0.204
413.1	66.3	268.1	0.0633	328.1	0.388	328.1	0.280
408.1	60.8	263.1	0.0544	323.1	0.282	330.1	0.346
403.1	55.9	258.1	0.0476	318.1	0.198	333.1	0.441
398.1	51.8	<i>Increasing</i>		313.1	0.155	335.1	0.523
393.1	47.7	258.1	0.0492	308.1	0.130	338.1	0.741
388.1	43.7	263.1	0.0544	303.1	0.111	340.1	0.902
384.1	40.5	268.1	0.0633	298.1	0.0958	343.1	1.552
383.1	39.7	273.1	0.110	293.1	0.0830	345.1	2.19
377.1	34.9	278.1	0.130	288.1	0.0716	348.1	4.21
373.1	32.2	283.0	0.158	283.1	0.0616	350.1	8.27
368.1	28.9	287.9	0.188	283.1	0.0641	353.1	12.2
363.1	25.7	293.1	0.226				
358.1	22.7	298.2	0.274				
355.6	21.2	303.4	0.321				
353.1	19.2	312.5	0.496				
348.1	16.5	323.0	0.789				
342.8	13.9	330.9	1.30				
340.6	12.8	332.8	1.53				
339.1	12.1	334.6	1.82				
338.1	11.7	335.7	2.02				
337.1	11.2	337.6	2.62				
336.6	11.0	339.2	3.20				
336.1	10.8	341.4	4.51				
335.6	10.6	343.9	7.81				
353.9	19.2	345.2	12.0				
348.1	16.0						

Uncertainties are $\pm 1\%$ for κ and ± 0.1 K for T .

melting temperature down to T_S , which confirms once again the validity of the VTF equation also for this super-cooled region. Eq. (2) is very versatile and little differences of the parameter values do not appreciably change the obtained curve in the temperature fitting range. So the obtained values of κ_∞ , E_a and T_0 depend on the magnitude we must minimize in the computed fitting process. In this paper we define the percentile standard deviation, $s\%$, as

$$s\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\kappa_{cal} - \kappa_{exp}/\kappa_{exp})^2}{N-1}}, \quad (3)$$

where κ_{cal} is the value obtained from Eq. (2), κ_{exp} the measured one, and N the number of data points used to perform the fitting. This definition is similar to that of the standard deviation, s , which can be written as

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\kappa_{cal} - \kappa_{exp})^2}{N-1}}. \quad (4)$$

To obtain the fitting parameters given in Table 5 we have minimized the $s\%$ of all measured data in pure liquid state (i.e. above the melting temperature, T_m) for each compound, as already done in Ref. [8]. The advantage of using $s\%$ respect to s as minimized magnitude is that it gives the same weight to all data in the fitting process, independently of its absolute value (take into account

that the κ data used to fit vary its value more than 10 times in a single compound). In Table 5 we report the obtained values of $s\%$ and s , as observed (also in Figs. 2–4) the fit quality is very good, being the percentile standard deviations lower than 2% for all ILs measured except three, which present a $s\%$ lower than 6%. The standard deviations are also small for all ILs studied. If we fit the data minimizing s (instead $s\%$), the obtained fitting parameter values will obviously differ. Thus for EMIM-Br, by fitting the data from $T_m = 345$ K up to $T = 485$ K ($\Delta T = 140$ K) minimizing $s\%$, gives values of $\kappa_\infty = 106$ S m⁻¹, $E_a = 47$ meV and $T_0 = 218$ K (included in Table 5), but when we fit minimizing s the obtained values are $\kappa_\infty = 93$ S m⁻¹, $E_a = 42$ meV and $T_0 = 227$ K. Both curves are not distinguishable in a $\ln \kappa$ vs T graph, and hardly in a κ vs T one. As a result we will have to assume some uncertainty in the values of the fitting parameters given here and in all published ones. In any case, analyzing the three magnitude values of κ_∞ , E_a and T_0 in function of the number of carbon atoms of the alkyl chain, n (including the butyl-, hexyl- and octyl-MIM-BF₄ taken from Ref. [8]) a curious phenomena is observed; the three magnitudes present a similar (or symmetrical) shape with the maximum and/or minima for each magnitude at a very similar value of n . It seems that at six carbon atoms and ten carbon atoms a change of tendency happens for all magnitudes, which agrees with very recent published results where it is observed a change of tendency in the IL series at six carbon atoms [26].

Table 3
Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

EMIM–PF ₆				EMIM–TS			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
<i>Decreasing</i>		<i>Increasing</i>		<i>Increasing</i>		<i>Increasing</i>	
361.1	24.7	288.1	0.00059	259.1	0.00003	307.1	0.00033
356.5	23.1	293.1	0.00076	260.1	0.00003	308.1	0.00039
350.9	20.9	298.1	0.00121	261.1	0.00004	309.1	0.00046
343.6	18.1	303.1	0.00222	262.1	0.00004	310.1	0.00056
338	16.1	308.1	0.00841	263.1	0.00004	311.1	0.00069
334.6	15.3	298.1	0.00134	264.1	0.00004	312.1	0.00087
327.8	12.5	303.1	0.00325	265.1	0.00004	313.1	0.00119
323.1	11.1	308.1	0.00873	266.1	0.00004	314.1	0.00152
318.4	9.73	313.1	0.0254	267.1	0.00004	315.1	0.00200
312.6	8.14	318.1	0.0685	268.1	0.00004	316.1	0.00272
308.9	7.15	323.1	0.204	269.1	0.00004	317.1	0.00376
303.6	5.83	328.1	0.693	270.1	0.00005	318.1	0.00575
299.1	4.91	333.1	17.1	271.1	0.00005	319.1	0.00771
294	0.00696	338.1	18.6	272.1	0.00005	320.1	0.0192
289.6	0.00212	343.1	20.9	273.1	0.00005	321.1	0.0275
293.1	0.00308	348.1	23.3	274.1	0.00005	322.1	0.0394
288.1	0.00120	353.1	26.4	275.1	0.00005	323.1	0.0610
283.1	0.00055	358.1	29.0	276.1	0.00005	324.1	0.0945
278.1	0.00023	363.1	30.7	277.1	0.00006	325.1	0.152
273.1	0.00011	368.1	33.4	278.1	0.00006	326.1	0.271
268.1	0.00006	373.1	37.0	279.1	0.00007	327.1	0.542
263.1	0.00003	378.1	40.4	280.1	0.00007	328.1	1.52
258.1	0.00002	383.1	43.9	281.1	0.00007	328.1	2.74
253.1	0.00001	388.1	47.2	282.1	0.00007	333.1	3.43
<i>Increasing</i>		393.1	50.6	283.1	0.00008	338.1	4.19
258.1	0.00002	398.1	54.1	285.1	0.00009	343.1	5.12
263.1	0.00003	403.1	57.5	287.1	0.00010	347.9	5.91
268.1	0.00005	408.1	61.2	288.1	0.00011	353.1	6.97
273.1	0.0001	413.1	64.1	289.1	0.00011	358.1	8.43
278.1	0.00018	418.1	66.6	290.1	0.00012	363.1	9.54
283.1	0.00034	423.1	68.7	291.1	0.00012	368.1	11.3
				292.1	0.00013	373.1	12.9
				293.1	0.00013	378.1	14.6
				294.1	0.00013	383.1	16.4
				295.1	0.00014	388.1	18.2
				296.1	0.00014	393.1	20.1
				297.1	0.00015	398.1	22.6
				298.1	0.00016	403.1	24.7
				299.1	0.00016	408.1	26.9
				301.1	0.00020	413.1	29.0
				302.1	0.00022	418.1	31.3
				303.1	0.00024	423.1	33.6
				304.1	0.00024	428.1	35.7
				305.1	0.00026	433.1	37.9
				306.1	0.00029	438.1	40.0
				<i>Decreasing</i>		<i>Decreasing</i>	
				348.1	6.35	298.1	0.254
				343.1	5.12	293.1	0.148
				338.1	4.08	288.1	0.0809
				333.1	3.21	283.1	0.0408
				328.1	2.37	278.1	0.0186
				323.1	1.76	273.1	0.00776
				318.1	1.28	268.1	0.00299
				313.1	0.915	263.1	0.00006
				308.1	0.624	258.1	0.00003
				303.1	0.409		

Uncertainties are ±1% for κ and ±0.1 K for T.

It is well known that VTF Eq. (2) is characteristic of fragile (or glass forming) liquids and can also be interpreted as a thermally activated process with a temperature dependent activation energy which increases as temperature decreases [21]. This behavior has been theoretically explained in the framework of Adam–Gibbs theory [23], and it is in agreement with the current consensus that states that ILs are, in general, good glass formers. However, we know from Bahe–Varela pseudolattice model [6] that pure ILs are already ordered in a pseudolattice fashion, so ions form a statistically ordered, fuzzy structure. In Fig. 5 we show the X-ray diffractograms at room temperature of two of the studied ILs in the solid state taken using a Siemens D500 apparatus with a wave

length corresponding to the K α line of Cu, the step size is of 0.005° and each last 5 s. As observed in Fig. 5 both solid ILs seem to have an ordered crystalline structure, which could be in contradiction with previously reported papers recalling the glass forming character of ILs (mainly due to the VTF temperature behavior of viscosity or electrical conductivity) [24,25]. In our opinion, these results indicate that the precise structure of a super-cooled IL and a solid IL remains an open question that demands much more experimental as well as theoretical work.

Let us discuss now the most interesting and novel fact observed in the κ(T) curves: the occurrence of a hysteresis loop at the melting point in all the analyzed compounds. Usually, hysteresis

Table 4a

Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

EMIM–BF ₄							
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
<i>Decreasing</i>		<i>Decreasing</i>		<i>Increasing</i>		<i>Increasing</i>	
433.1	126.8	273.9	7.02	211.3	0.000009	245.4	0.001909
428.1	122.6	271.5	6.2	211.8	0.00001	246.6	0.00224
423.1	117.8	269.0	5.27	212.3	0.000012	247.9	0.00262
418.1	113.2	266.5	4.43	212.8	0.000012	249.1	0.00306
413.1	107.9	264.0	4.01	213.3	0.000013	250.3	0.00356
408.1	102.7	261.5	3.63	213.8	0.000014	251.6	0.00417
403.1	97.9	259.0	3.17	214.3	0.000015	252.8	0.00488
398.1	92.9	256.5	2.61	214.8	0.000017	254.1	0.00563
393.1	87.7	254.1	2.22	215.3	0.000018	255.3	0.00652
388.1	83.2	251.6	1.863	215.8	0.000019	256.5	0.00758
383.1	78.3	249.1	1.451	216.3	0.00002	257.8	0.00878
378.1	73.6	246.6	0.00659	216.8	0.000023	259.0	0.01016
373.1	69	244.1	0.00349	217.3	0.000025	260.3	0.01178
368.1	64.6	241.6	0.00236	217.8	0.000027	261.5	0.01361
363.1	59.5	239.2	0.001401	218.3	0.000029	262.8	0.01548
358.1	55.5	236.7	0.000924	218.8	0.000031	264.0	0.01758
353.1	52.2	234.2	0.000626	219.3	0.000035	265.2	0.0201
348.1	47.7	231.7	0.000404	219.8	0.000038	266.5	0.0234
343.1	43.5	229.2	0.000247	220.3	0.000042	267.7	0.0273
338.1	39.5	226.7	0.000158	220.8	0.000045	269.0	0.0314
333.1	35.6	224.2	0.000097	221.3	0.000048	270.2	0.036
328.1	32.2	221.8	0.00007	221.8	0.000054	271.5	0.041
323.1	28.5	219.3	0.000047	222.3	0.000058	272.7	0.047
318.1	25.5	216.8	0.000033	222.8	0.000063	273.9	0.0543
313.1	22.8	214.3	0.00002	223.2	0.000069	275.4	0.0664
308.1	20.2	211.8	0.000012	223.7	0.000075	276.4	0.0762
303.1	17.88	209.3	0.000007	224.2	0.000083	278.9	0.1142
298.1	15.71	206.8	0.000005	224.7	0.00009	281.4	0.1922
293.1	13.05	204.4	0.000003	225.2	0.000098	283.9	0.347
288.1	10.91		<i>Increasing</i>	225.7	0.000109	286.4	0.867
283.1	8.96	203.4	0.000003	226.2	0.000116	287.6	2.45
278.1	7.35	203.9	0.000003	226.7	0.000127	288.5	6.11
273.1	6.12	204.4	0.000004	228.0	0.000158	288.9	7.48
268.1	4.45	204.9	0.000004	229.2	0.000192	289.5	8.91
263.1	2.96	205.4	0.000004	230.5	0.00023	290.1	10.16
258.1	2.45	205.9	0.000004	231.7	0.000276	290.7	10.7
298.8	16.19	206.3	0.000005	232.9	0.000338	291.3	10.92
296.3	15.39	206.8	0.000005	234.2	0.000407	292.6	11.42
293.8	14.42	207.3	0.000006	235.4	0.000483	293.8	11.92
291.3	13.34	207.8	0.000006	236.7	0.000569	295.1	12.44
288.9	12.2	208.3	0.000007	237.9	0.000684	296.3	12.96
286.4	11.68	208.8	0.000007	239.2	0.00081	297.8	13.56
283.9	10.98	209.3	0.000007	240.9	0.001039	288.9	5.77
281.4	9.58	209.8	0.000008	241.6	0.00115	296.8	13.24
278.9	8.35	210.6	0.000008	242.9	0.00137	298.8	13.94
276.4	7.21	210.8	0.000008	244.1	0.001619	300.0	14.63

Uncertainties are $\pm 1\%$ for κ and ± 0.1 K for *T*.

phenomena are associated to underlying phase transitions in which abrupt changes of some involve physical quantity take place, as well as absorption or release of energy as latent heats. Hysteresis loops are related to the energy dissipated or absorbed during the phase transformation. It is important to note that hysteresis does not appear in many other ILs, even of the same family than those studied here. That hysteresis loop appears when temperature decreases below T_m , but the electrical conductivity of the IL will follow the same VTF behavior than in its liquid state for some degrees (from 10 K to 60 K depending on the IL). Then, if temperature is lowered a little bit more and we wait enough time (about 30 min as observed in Fig. 1(c)), the electrical conductivity value can exhibit a sharp drop at a temperature called here “solidification temperature, T_S ”, reducing κ value one or more orders of magnitude. T_S marks the ionic liquid change from a super-cooled liquid ordered in a pseudolattice array to crystallize in a rigid lattice at solid state (as the X-ray diffractograms given in Fig. 5 show). The values of T_S obtained for all samples are included in Table 6, but they do not agree with the freezing temperature, T_f , taken from literature [27] and also included in Table 6. This fact is due to the

different definitions of both temperatures, although we think that their values must be close each other because from direct observation the sample gets solid at solidification temperature. Below T_S , the κ value also diminishes when temperature decreases, but now it does not follow the VTF dependence. From the coldest temperature achieved, we increase it slowly and electrical conductivity value increases too, reproducing the solid state data measured when temperature was decreased, but above T_S the obtained κ values differ with those measured when temperature was decreased. If we continue increasing temperature, κ also increases until it reaches the value corresponding to the liquid state (that following the VTF curve). This point corresponds to the melting temperature, T_m , and it is indicated by arrows in Figs. 2–4. The T_m values obtained here for the ten studied compounds are given in Table 6 with the corresponding interval of values obtained from literature [27], with a reasonably good agreement taking into account the variability of published data. As noted before, not all the ILs present a hysteresis loop as that described here, thus in Fig. 6 we present the electrical conductivity for EMIM–ES, published before [28], without any hysteresis loop or sharp drop in the phase transition from liquid to

Table 4b
Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

DMIM-BF ₄				dDMIM-BF ₄			
T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)	T (K)	κ (mS/cm)
Decreasing		Increasing		Decreasing		Increasing	
353.1	4.09	258.1	0.00001	353.1	2.80	283.1	0.00001
348.1	3.51	263.1	0.00001	348.1	2.41	288.1	0.000015
343.1	2.85	268.1	0.00003	343.1	1.95	293.1	0.00005
338.1	2.31	273.1	0.00041	338.1	1.60	298.1	0.00025
333.1	1.89	278.1	0.00306	333.1	1.31	303.1	0.118
328.1	1.53	283.1	0.129	328.1	1.07	308.1	0.398
323.1	1.24	288.1	0.185	323.1	0.870	313.1	0.519
318.1	0.988	293.1	0.258	318.1	0.665	318.1	0.664
313.1	0.783	298.1	0.351	313.1	0.520	323.1	0.865
308.1	0.608	303.1	0.467	308.1	0.400	328.1	1.07
303.1	0.464	308.1	0.609	303.1	0.304	333.1	1.31
298.1	0.349	313.1	0.784	298.1	0.226	338.1	1.59
293.1	0.257	318.1	0.990	293.1	0.164	343.1	1.92
288.1	0.184	323.1	1.24	288.1	0.00002	348.1	2.30
283.1	0.128	328.1	1.53	283.1	0.00001	353.1	2.81
278.1	0.0870	333.1	1.89				
273.1	0.0578	338.1	2.30				
268.1	0.0375	343.1	2.86				
263.1	0.0236	348.1	3.41				
258.1	0.00003	353.1	4.05				
253.1	0.00001						

Uncertainties are $\pm 1\%$ for κ and ± 0.1 K for T .

solid and again liquid states. So we think the form and existence of the hysteresis loop depends on the crystallinity degree of each compound [29].

Now we will comment the results for the different ILs studied. As mentioned, in Fig. 2(a)–(c) we present data for the three EMIM with a halogen anion. Thus, in Fig. 2(a) we present data for two different

samples of EMIM–Cl with different purity degrees: 93% (plotted with square symbols), and 99% (plotted with dot symbols). Both EMIM–Cl samples present a rounded and complete hysteresis loop, thus $\kappa(T)$ decreases with temperature following approximately the VTF curve corresponding to the liquid state down to a temperature where it departs from that curve, being that κ value higher

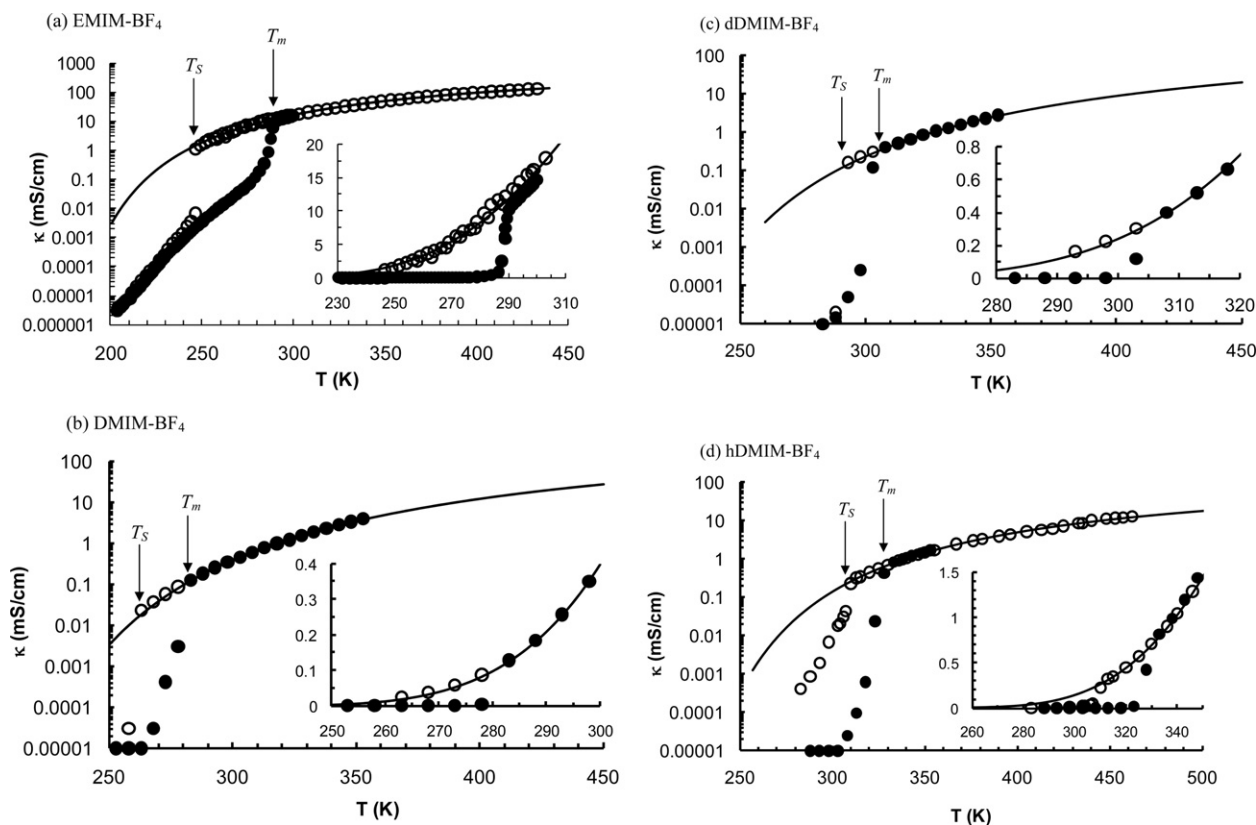


Fig. 4. Arrhenius plot of the electrical conductivity, κ , vs. temperature for four alkyl-MIM-BF₄ ILs with the alkyl chain: (a) ethyl, (b) decyl, (c) dodecyl and (d) hexadecyl. Lines are the best fit of the VTF Eq. (2) with the parameters given in Table 5. T_m and T_s means, respectively, melting and solidification temperatures. Open symbols are for data taken when temperature was decreasing and solid symbols when it was increasing. The inset shows a linear representation of the hysteresis at the liquid–solid–liquid phase transition.

than that predicted by the VTF fit. The effect of the impurities is to lower T_m and increase T_S , thus making the hysteresis loop shorter both in temperature and amplitude. Note that in the liquid (and super-cooled liquid) state both samples present a very similar κ value, so the impurities influence is registered mainly in the solid state. In contrast with EMIM-Cl, both EMIM-Br and EMIM-I present a sharp κ transition between liquid and solid state, therefore exhibiting truncated hysteresis loops, as observed in Fig. 2(b) and (c), respectively. The falling of the electrical conductivity below T_S represents a reduction of the κ value in more than 80% of the super-cooled liquid value, and it is sharper for I than for Br. When temperature increases from the solid phase, κ value increases quickly but continuously until it reaches its liquid state value at T_m . If we compare the $\kappa(T)$ behavior at liquid state of these three IL compounds with different halogen anions, we observe that bigger anions do the κ value drop at T_S bigger in amplitude, and also that in liquid state the absolute value of κ slightly decreases with the anion size increase. This last result contradicts previous experimental findings about electrolytic aqueous solutions of aluminum halogenated salts [30], where we found that the κ value was higher for the bigger halogen anion of solutions at concentrations where κ reaches its maximum value ($2 < C$ (equivalent mol per litre) < 8). We argued that this behavior was probably due to the fact that the anion electrical surface density is higher for smaller anions, so the mobilities of the latter are reduced in a further extent (decreasing the κ value). In the present case, due to the probable formation of a pseudo-lattice in the pure IL, which implies a hopping mechanism for conduction [31], the explanation could be that a bigger anion means higher activation energy, E_a , to jump from one site to another one free, and so the probability of jumping decreases with the anion size. This hypothesis agrees with the activation energy values obtained from the VTF fit given in Table 5.

Fig. 3(a) shows electrical conductivity for EMIM-PF₆. This compound, with an inorganic anion much bigger than I[−], presents a sharper transition than any halogen, with a κ value decreasing more than a 99%. This fact seems to suggest that an increase in anion size leads to sharper transitions, but it is not true as we will see. In

Table 4c
Electrical conductivity values when temperature is increased and decreased.

hDMIM-BF ₄			
<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)	<i>T</i> (K)	κ (mS/cm)
<i>Decreasing</i>		<i>Decreasing</i>	
462.1	12.7	313.1	0.320
457.1	12.2	310.1	0.228
453.1	11.7	307.1	0.0443
448.1	11.1	306.1	0.0307
440.1	10.0	304.1	0.0210
435.1	8.72	303.1	0.0184
433.1	8.47	298.1	0.00677
425.1	7.25	293.1	0.00191
419.1	6.22	288.1	0.00088
413.1	5.75	283.1	0.00041
405.1	5.22	<i>Increasing</i>	
396.1	4.44	288.1	0.00001
390.1	3.91	293.1	0.00001
381.1	3.31	298.1	0.00001
376.1	3.01	303.1	0.00001
367.1	2.47	308.1	0.00002
355.1	1.71	313.1	0.00010
350.1	1.46	318.1	0.00061
346.1	1.28	323.1	0.0239
340.1	1.05	328.1	0.421
336.1	0.902	333.1	0.813
330.1	0.705	338.1	0.988
325.1	0.568	343.1	1.19
320.1	0.451	348.1	1.43
315.1	0.347	353.1	1.69

Uncertainties are $\pm 1\%$ for κ and ± 0.1 K for T .

Table 5

Theoretical physical magnitudes extracted from the best fits of experimental data to the VTF-type Eq. (2). The percentile, $s\%$, and standard, s , deviations of the fits are included.

Ionic liquid	κ_{∞} (S m ^{−1})	E_a (meV)	T_0 (K)	$s\%$	s (mS cm ^{−1})
EMIM-Cl (99%) [8]	79	39	234	1.6	0.46
EMIM-Cl (93%)	121	45	229	2.0	1.25
EMIM-Br [8]	106	47	218	1.0	0.68
EMIM-I	36.2	48	194	4.0	1.26
EMIM-PF ₆ [8]	93	56	173	1.6	0.78
EMIM-TS [8]	59	50	222	1.6	0.21
EMIM-BF ₄ [8]	135	58	149	1.0	0.56
DMIM-BF ₄	126	95	165	3.3	0.10
dDMIM-BF ₄	77	85	178	1.6	0.03
hDMIM-BF ₄	27	74	186	5.2	0.33

Table 6

Melting temperature, T_m , from the experimental measurements and from literature, freezing temperature, T_f , extracted from literature and experimental solidification temperature, T_S , at which electrical conductivity loses its liquid VTF-like behavior.

	T_m (K)	T_m (K) _{lit} [24]	T_S (K)	T_f (K) _{lit} [24]
EMIM-Cl (99%)	360	353–362	285	306
EMIM-Cl (93%)	350	–	296	–
EMIM-Br	345	338–352	334	303
EMIM-I	350	351–352	330	312
EMIM-PF ₆	333	331–335	297	193
EMIM-TS	328	323	268	–
EMIM-BF ₄	288	279–288	248	222
DMIM-BF ₄	280	196–269	260	248
dDMIM-BF ₄	305	299–312	290	280–310
hDMIM-BF ₄	330	319–322	310	–

Uncertainties in measured T_m and T_S are about ± 1 K.

Fig. 3(b) we present results for EMIM-TS, which is the only compound studied that has an organic anion, much greater in size than any of the previous analyzed ILs. This compound presents a nearly complete hysteresis loop (and so a small sharp transition), more

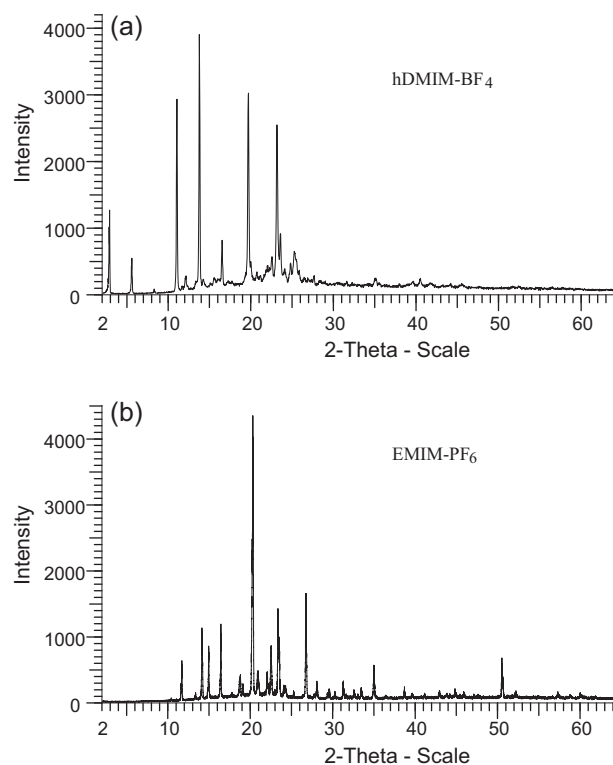


Fig. 5. X-ray diffractograms of (a) EMIM-PF₆ and (b) hDMIM-BF₄ at room temperature (at which they are solid).

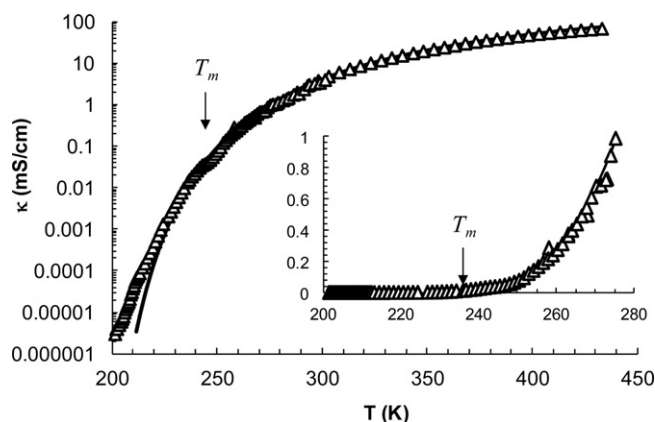


Fig. 6. Arrhenius plot of the electrical conductivity, κ , vs. temperature for the EMIM-ethyl sulfate IL. Lines are the best fit of the VTF Eq. (2). T_m , means melting temperature taken from Ref. [27]. Open symbols are for data taken when temperature was decreasing and increasing for clarity. The inset shows a linear representation of the liquid–solid–liquid phase transition without any trace of hysteresis loop.

similar to that of EMIM-Cl than to that of EMIM-PF₆. The behavior shown by EMIM-TS indicates that anion nature influences greatly the hysteresis loop at T_s .

Finally, in Fig. 4(a)–(d) we present four members of the 1-alkyl-MIM-BF₄ family, with alkyl chain ethyl (E), decyl (D), dodecyl (dD) and hexadecyl (hD). It is the first time, up to our knowledge, that electrical conductivity data for the three later ILs are reported. For those family members with the alkyl chain butyl, hexyl and octyl we could not measure their hysteresis loop, probably due to their relatively low melting point, which, as a result, gives a very small κ value in the phase transition, and so hysteresis loop (if exist) could not be detected. As we published before [8], the κ value decreases monotonically when the alkyl chain length of the cation increases, but not linearly. Analyzing the phase transition of EMIM-BF₄ we observe that, as expected, for an inorganic anion with size between those of I[−] and PF₆[−], a sharp fall down of κ value appears and the hysteresis loop is truncated. Additionally, the value of κ for the solid state of EMIM-BF₄ decreases with temperature, while for the longer alkyl chains (DMIM and dDMIM) that decrease is sharper, and the conductivity value is lower than the measuring cell resolution (2 nS cm^{−1}) becoming electrical insulators. Finally, for hDMIM-BF₄, shown in Fig. 4(d), when temperature is decreased we observe a very sharp transition at 310 K with a reduction of the κ value about the 80%. We continue cooling down to 280 K and the κ value gets reduced sharply to reach the sensitivity of our conductivity cell (being the solid IL an electrical insulator). Now the hDMIM-BF₄ sample is maintained for 24 hours at that temperature. When temperature is increased the κ value is not measurable up to 305 K and from this temperature, when the sample is heated the κ value suffers a fast increase to recover its corresponding liquid state value (about 0.6 mS cm^{−1}) at $T_m \approx 325$ K, which provokes a much larger hysteresis loop but with two sharply defined transitions (at 310 K and 280 K).

4. Conclusions

We presented electrical (or ionic) conductivity measurements vs. temperature in ten different pure imidazolium based ILs chosen because they present a hysteresis loop at the liquid–solid–liquid phase transition. The shape of this loop depends essentially on the anion size and nature. Thus, there seems that the sharper transitions at solidification temperature (well below the melting one) are observed for greater anion sizes, but the only organic anion analyzed presents a nearly complete hysteresis loop (i.e. with a very smooth and gradual transition) although it is much bigger

than all the inorganic anions measured. Up to our knowledge, it is the first time that any hysteresis loop in the ionic conductivity is reported in literature, and it also happens with the ionic conductivities reported for all ILs at the supercooled and solid states. Moreover, trying to test the glass nature of solid ILs we reported X-ray diffractograms that seem to indicate that solid ILs have a crystalline structure just below solidification temperature, and well above the glass transition temperature reported for those ILs. In any case, elucidation of the particular microstructure of these systems demands further work that is now in progress

Acknowledgements

Special thanks must be given to laboratory technician M. Cabanas for some priceless high-quality experimental measurement performed for this paper. Thanks also to the staff of the Structural Analysis department of SAI in the UDC for the X-Ray diffractograms. This work has been financed by the Spanish “Ministerio de Educación y Ciencia” under the research projects FIS2007-66823-C02-01 and FIS2007-66823-C02-02, and also the funding of Xunta de Galicia through the research projects of references 10-PXI-103-294 PR and 10-PXIB-206-294 PR. These projects are partially supported by European FEDER funds.

References

- [1] R.K. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids, Industrial Applications to Green Chemistry*, ACS Symp. Series 818, Am. Chem. Soc., Washington, 2002.
- [2] F. Endres, *ChemPhysChem* 3 (2002) 144.
- [3] M. Armand, et al., *Nat. Mater.* 8 (2009) 621.
- [4] M.E. Van Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams, J.S. Wilkes, *Thermochim. Acta* 425 (2005) 181.
- [5] M. Wang, X. Yin, X.R. Xiao, X.W. Zhou, Z.Z. Yang, X.P. Li, Y. Lin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 194 (2008) 20–26.
- [6] L.M. Varela, J. Carrete, M. García, J.R. Rodríguez, L.J. Gallego, M. Turmine, O. Cabeza, in: A. Kokorin (Ed.), *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, INTECH, Zagreb, 2011, pp. 347–366.
- [7] J. Vila, P. Gines, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L.M. Varela, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.* 242 (2006) 141–146.
- [8] J. Vila, L.M. Varela, O. Cabeza, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7413–7417.
- [9] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1768–1773.
- [10] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1774–1778.
- [11] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H.J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1784–1788.
- [12] Y.-H. Yu, A.N. Soriano, M.-H. Li, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 103–108.
- [13] M. Kanakubo, K.R. Harris, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, M. Ueno, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 414–420.
- [14] M.E. Kandil, K.N. Marsh, A.R.H. Goodwin, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2382–2387.
- [15] J. Leys, et al., *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 064509,1–7.
- [16] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593–19600.
- [17] S. Cuadrado-Prado, M. Domínguez-Pérez, E. Rilo, S. García-Garabal, L. Segade, C. Franjo, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.* 278 (2009) 36–40.
- [18] A. Stark, M.J. Torres, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 819 (2002) 34.
- [19] E. Rilo, J. Vila, J. Pico, S. García-Garabal, L. Segade, L.M. Varela, O. Cabeza, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 639–644.
- [20] M. Prego, E. Rilo, E. Carballo, C. Franjo, E. Jiménez, O. Cabeza, *J. Mol. Liq.* 102 (2003) 83–91.
- [21] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *Nature* 410 (2001) 259–267.
- [22] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1998 (Chapters 4 and 5).
- [23] G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 139–146.
- [24] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170–6178.
- [25] S. Sastry, *Nature* 409 (2001) 164–167.
- [26] A. Drozd-Rzoska, S.J. Rzoska, S. Pawlus, J.C. Martinez-Garcia, J.L. Tamarit, *Phys. Rev. E* 82 (2010) 031501.
- [27] S. Zhang, et al., *Ionic Liquids. Physicochemical Properties*, Elsevier, Amsterdam, 2009, IL thermo database, <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>.
- [28] J. Vila, C. Franjo, J.M. Pico, L.M. Varela, O. Cabeza, *Portugaliae Electrochim. Acta* 25 (2007) 163–172.
- [29] C.A. Angell, in: M. Rubi, C. Pérez-Vicente (Eds.), *Complex Behaviour of Glassy Systems*, Springer, Berlin, 1997.
- [30] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L.M. Varela, *Phys. Rev. E* 71 (2005), 031201,1–8.
- [31] L.M. Varela, J. Carrete, M. Garcia, L.J. Gallego, M. Turmine, E. Rilo, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.* 298 (2010) 280–286.

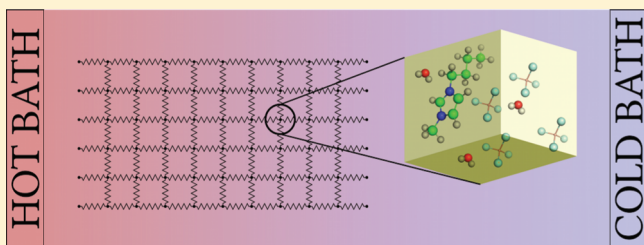
Thermal Conductivity of Ionic Liquids: A Pseudolattice Approach

Jesús Carrete,^{*,†} Trinidad Méndez-Morales,[†] Manuel García,[†] Juan Vila,[‡] Óscar Cabeza,[‡] Luis J. Gallego,[†] and Luis M. Varela[†]

[†]Grupo de Nanomateriais e Materia Branda, Departamento de Física da Materia Condensada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n E-15782, Santiago de Compostela, Spain, and

[‡]Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus A Zapateira s/n E-15008, A Coruña, Spain

ABSTRACT: In this paper, we present a model for the thermal conductivity of ionic liquids and their mixtures with solvents based on the pseudolattice framework developed by Bahe and Varela. To this end, we first discuss the possible interpretation of some of the fundamental elements of lattice dynamics in the context of a liquid and show computational results that point to the existence of a well-defined vibrational spectrum in these systems. By adapting the idea of phonon hopping (a heat transfer mechanism with its roots in the theory of amorphous solids) we then arrive at a set of analytic expressions whose results are compared to our own experimental measurements of the temperature behavior of the thermal conductivity of pure ionic liquids and its dependence on concentration in mixtures with water and ethanol.



INTRODUCTION

Room-temperature ionic liquids (ILs), i.e., liquids which are completely dissociated into ions at temperatures below a conventional limit of 100 °C, constitute a class of systems of great theoretical and practical interest: not only are the thermodynamics of liquids with long-range Coulombic interactions a challenge to most conventional liquid-state models, but their experimental properties, such as their very low vapor pressures and easy separation from the products of certain reactions, make them seemingly ideal candidates for use as solvents, reaction media and catalysts of many organic and inorganic reactions.^{1–3} In particular, these properties facilitate the process of avoiding solvent leaks to the environment, which has led to the touting of ILs as “green solvents” in spite of the toxic character which some of them present.⁴

Even though the first IL was synthesized in 1914,^{5,6} interest in this kind of systems as solvents arose in the eighties^{7,8} and especially in the nineties, following the synthesis by Wilkes and Zaworotko of ILs based on weakly coordinating anions.⁹ During the last years, a huge amount of research has been devoted to the synthesis and characterization of new ILs, to the point that measurements on thousands of them have been reported in the literature. Nevertheless, the total number of possible binary ILs is on the order of magnitude of 10⁶ and this estimation rises to 10¹⁸ if ternary liquids are also included,¹⁰ which leaves almost unlimited room for further growth of the accumulated experimental knowledge in the field. Unfortunately, this explosion in the spectrum of available ILs has not yet been followed by the development of a comprehensive theoretical framework. Therefore, at this point it is relatively easy to create new ILs but extremely difficult to predict their properties in advance. Instead,

it is usually necessary to review a vast amount of bibliography or to perform new measurements. In this way, the breadth of this family of liquids and the absence of a predictive theoretical model collude to make the process of finding the optimal IL for a given application notoriously challenging.

One of the most promising theoretical models for ILs is the Bahe–Varela pseudolattice theory,^{11–13} originally developed for ordinary electrolyte solutions. It is a well-settled experimental fact^{11,14–17} that X-ray diffraction spectra of these solutions show Bragg resonance peaks similar to those observed in crystalline solids. In fact, for a given valence of the ions, the positions of these peaks are regular and can be identified with the patterns produced by certain solid-state crystalline lattices, such as an *fcc* lattice for 1:1 salts. Therefore, there is experimental evidence for the existence of medium-range order in electrolyte solutions. Clearly, the molecules in a liquid are able to diffuse and translate, and thus long-range order is destroyed by thermal agitation, which results in a broadening of the X-ray peaks.

In the light of these experimental results, in 1972 Bahe introduced his pseudolattice theory for electrolyte solutions,¹¹ in which medium-range order was explained as arising from Coulombic interactions between the ions and ion–solvent interactions were included only through the dielectric constant of the solvent. This theory was completed in 1997 by Varela et al.¹² by considering also short-range excluded-volume repulsive interactions as well as van der Waals attractive forces. The resulting Bahe–Varela theory affords a satisfactory explanation of a wide

Received: September 16, 2011

Revised: November 28, 2011

Published: December 13, 2011

range of bulk and surface properties of electrolyte solutions not only in the high concentration region, where the ionic arrangement of the salt could be expected to resemble its solid-state form, but almost all the way to the infinite dilution limit where the classical Debye–Hückel limit becomes applicable.

Since the concentration of ions in a pure IL is maximal, these compounds were, *a priori*, good candidates to be described using a pseudolattice model. This belief was confirmed in works by Turmine and co-workers in 2007–2008.^{18–20} There, the Bahe–Varela theory was used to explain the experimental behavior of partial molar variables in mixtures of [BMIM][BF₄] with water, among other systems. Since then, conclusions from the same pseudolattice model have been drawn that successfully explain sorption processes on an IL/air interface²¹ and electrical conductivity by ionic diffusion in IL mixtures.²²

The remarkable transferability shown by the Bahe–Varela model as applied to ILs justifies our choosing it as the underlying theoretical framework of the present study, whose main objective is to arrive at a reliable expression for the thermal conductivity of a pure IL and its mixtures with a solvent, reusing as much as possible from the well-developed theory of the thermal conductivity of crystalline solids. An important point to note is that in a liquid system energy can flow from one point to another through physical displacement of its supporting medium, i.e. through advection. This mechanism can even be dominant in a variety of situations characterized by diffusion or macroscopic flows, but it is not included in our description, as it can be treated through conventional hydrodynamic methods. By thermal conduction we refer exclusively to heat transport not associated with advection, as measured using experimental methodologies such as the transient hot wire method^{23,24} in which advection is minimized.

The idea that the behavior of a liquid can be explained in terms of its movement around a potential well in phase-space was proposed speculatively already in the 1960s by Eyring et al.,²⁵ who in their significant structure method consider, somewhat imprecisely, that the system “remembers” its configuration as a solid. A more stringent test of this hypothesis came, however, in the 1980s, when Stillinger and Weber developed their celebrated potential for solid and liquid silicon,²⁶ which allowed them to study the phase-space trajectory of this system in greater detail than previously possible and to reach the conclusion that atoms in liquid silicon spend most of the time oscillating around the closest potential energy minimum, and only occasionally jump to a different attraction basin. Subsequent work by different authors has developed these observations into harmonic theories of liquids, some of them of great breadth and complexity, such as that by Gaeta et al.,²⁷ where a number of non-equilibrium thermodynamic relations are rederived on the basis that a liquid can be described as a system of material particles interacting with a gas of phonons through forces analogous to radiation pressure. Most harmonic studies of liquids, however, limit themselves to the prediction of the velocity autocorrelation function (see ref 28 and references cited therein) following the line of work initiated by Zwanzig²⁹ almost immediately after Stillinger’s and Weber’s study.

A central element of harmonic theories of solids are normal modes,³⁰ a basis for the allowed modes of confined movement (oscillation) of the system around a potential energy minimum. Normal modes are the solutions of the equations of motion for a second-order power series expansion of the potential around the minimum, which is thus approximated by a hyperparaboloid. The squared normal-mode frequencies can be obtained as the eigenvalues of the mass-weighted Hessian matrix of the potential

energy or, in an infinite periodic system such as a crystalline solid, its Fourier transform for a given wave vector, often called the dynamical matrix. This idea has been extended to liquids in two different ways. The first one, known as instantaneous normal modes (INM) theory,^{31–35} performs a second-order expansion of the potential energy at any arbitrary point in phase space to determine a set of normal modes. In general, the resulting dynamical matrix is non-hermitian and yields a mixture of real and imaginary normal-mode frequencies. Proponents of INM theories have suggested an interpretation of those imaginary values as describing barriers between minima, but several problems such as anharmonicities and the existence of “fake barriers”³⁶ cast doubt on such an explanation. The second possibility, known as quenched normal modes (QNM), is to associate to a given point in configuration space the set of normal modes corresponding to the potential energy minimum to whose attraction basin it belongs. This idea, closer to the original work by Stillinger and Weber and with more solid physical foundations, will be the one adopted in this paper.

Two problems inherent to the harmonic study of any system not strictly confined to the neighborhood of a particular potential energy minimum are the complexity of its energy landscape and the interaction between vibration and translation. Since the number of minima in the energy landscape of a system with N particles increases at least exponentially^{37,38} with N , the study of clusters of even a modest number of particles, whose minima have very different properties from one another, is an extremely challenging task.³⁹ Fortunately, as deduced by Wallace⁴⁰ for monatomic liquids based on experimental entropy data and confirmed using molecular dynamics and density functional theory simulations,^{41–43} only a few of those minima belong to the class of crystalline minima, high-symmetry configurations that impose a global order and can have very different properties among them (like the different phases of a crystalline solid), with the rest of the estimated $e^{0.8N}$ minima being random minima, similar among them because they depend only on local order. These random minima dominate the statistical behavior of the liquid system. Therefore, it is possible to sample the configuration space of the system in order to characterize a reasonable number of minima and study a simplified version of the energy landscape in which each of the virtually infinite random minima has been replaced by an average minimum calculated from the sample. Wallace’s mean atom trajectory model²⁸ works from this idea and integrates translation as a series of jumps between these identical minima, happening at random with a stationary probability λ , the only adjustable parameter in the model. The velocity autocorrelation function obtained from the mean atom model is in good agreement with molecular dynamics data. Furthermore, this theory decouples vibration and diffusion almost completely, hence solving also the second of the aforementioned problems in the simplest and most elegant way possible. But its main feature from the point of view of this work is the unambiguous definition of a single set of normal modes for a liquid system: those computed by diagonalizing its dynamical matrix evaluated at the average potential energy minimum. The accuracy of this approximation for a particular liquid can be judged *a posteriori* by the convergence of the algorithm with respect to further sampling of the configuration space.

This paper is structured as follows. In the next section we present computational results for the vibrational density of states of [HMIM][PF₆] and [HMIM][BF₄] in the framework just introduced. Next, we develop an expression for the thermal conductivity of an IL by considering that heat conduction takes

place through phonon hopping, which has already been used by several authors for describing amorphous solids and other systems with medium range order.^{44–48} We likewise arrive at an interpolation formula for mixtures of ILs with solvents. After a brief description of our experimental methods, we compare our results qualitatively with our own, hitherto unpublished, experimental measurements of the thermal conductivity of pure [BMIM][BF₄] as a function of temperature and quantitatively with those of the room-temperature thermal conductivity of [BMIM][BF₄] + water and [HMIM][PF₆] + ethanol mixtures. Finally, we summarize our main conclusions in the last section. Imidazolium-based ionic liquids were chosen as examples because of their chemical stability and practical importance, with these particular counterions considered because of the miscibility of the resulting ILs with water or ethanol.

VIBRATIONAL SPECTRUM OF AN IL

Computational Procedure. Our computational work was performed using version 4.5.4 of Gromacs,^{49–52} one of the packages for molecular dynamics simulations in most widespread use. Our choice for describing the interactions was OPLS-AA,⁵³ an all-atom force field for liquids for which a recent parametrization of a number of ILs is available⁵⁴ that achieves good agreement with experimental data on a wide variety of properties.

OPLS-AA incorporates both bonded and non-bonded interactions, depending on whether they act only between atoms in the same molecule or not. Non-bonded interactions comprise site-to-site Coulomb and van der Waals terms:

$$E_{p,\text{non-bonded}}(a,b) = \sum_{\substack{i \in a \\ j \in b}} f_{ij} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

where a and b refer to two ions, q_i is the partial charge of atom i , σ_{ij} and ϵ_{ij} are the van der Waals parameters for atom pair (ij) , computed using the combination rules $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ and $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$, and r_{ij} is the interatomic distance between i and j . Bonded interactions between atoms in the same molecule separated by one or two bonds are considered to include the result of non-bonded interactions, and thus the latter are not computed. Non-bonded interactions between atoms in the same molecule separated by three bonds (the so-called 1,4 interactions) are scaled down by 50% for similar reasons. These reductions are accounted for by the standard scaling factor f_{ij} in eq 1.

Bonded interactions contain contributions to the potential energy due to bond stretching and changes in angles and dihedrals. In all three cases their functional form is based on a series development:

$$E_{p,\text{bonded}} = E_{p,\text{stretch}} + E_{p,\text{angle}} + E_{p,\text{dihedrals}} \quad (2a)$$

$$E_{p,\text{stretch}} = \sum_{(i,j)\text{bonded}} K_r(i,j) [r_{ij} - r_{ij}^{(0)}]^2 \quad (2b)$$

$$E_{p,\text{angle}} = \sum_{\text{angle}(i,j,k)} K_\theta(i,j,k) [\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{(0)}]^2 \quad (2c)$$

$$E_{p,\text{dihedrals}} = \sum_{\text{dihedral } \phi_i} \left\{ \frac{V_1(i)}{2} [1 + \cos \phi_i] + \frac{V_2(i)}{2} [1 - \cos(2\phi_i)] + \frac{V_3(i)}{2} [1 + \cos(3\phi_i)] + \frac{V_4(i)}{2} [1 - \cos(4\phi_i)] \right\} \quad (2d)$$

In order to obtain a statistically significant sample of the minima in the energy landscape of our system, the starting points for the quenching were taken from room-temperature simulation trajectories long enough to yield stable values of all the relevant thermodynamic properties. Some of these thermodynamic results were reported and favorably compared to experiment in a previous paper,⁵⁵ which also contains a more detailed account of the simulation procedure. In particular, we generated ten 20-ns-long molecular dynamics trajectories at 298.15 K and 1 atm for simulation cells with 50, 100, 150, 200, 250, and 300 [HMIM][PF₆] or [HMIM][BF₄] ionic pairs and periodic boundary conditions in all directions. The number of atoms in each ion is 31 for [HMIM]⁺, 7 for [PF₆][−] and 5 for [BF₄][−]. We then took 100 points at equally spaced time intervals along each of those trajectories and performed an energy minimization so as to find the potential energy minimum to whose attraction basin each one belongs. The energy minimization was performed using 10⁶ iterations of a conjugated gradients method⁵⁶ followed by the application of the L-BFGS^{57,58} (*low memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno*) algorithm until convergence to a maximum force of 10^{−3} eV/nm. Following this, the dynamical matrix⁵⁹ was computed at each of the resulting minima through numerical differentiation of the forces with respect to all the Cartesian coordinates, and diagonalized using iterative methods in order to obtain a set of quenched normal-mode frequencies associated with each of the 6000 starting configurations of each IL. Finally, the discrete set of frequencies was transformed into a continuous vibrational density of states (DOS) by means of Gaussian kernel density estimation.

These calculations took about 20 days on a machine with 16 processors and yielded 6000 DOS curves for [HMIM][PF₆] and the same quantity for [HMIM][BF₄]. In no case did the calculations yield any imaginary frequency, which shows that our minimization procedure was strict enough to reach the local minimum in each case.

We also calculated the inverse participation ratio (IPR) of each vibrational mode as a means to quantify its spatial extent. The IPR of a mode s in which each atom i has a displacement amplitude $\vec{u}_i^{(s)}$ is defined as⁶⁰

$$\text{IPR}_s = \frac{\sum_i [|\vec{u}_i^{(s)}|^2]^2}{\sum_i |\vec{u}_i^{(s)}|^2} \quad (3)$$

The upper bound for an IPR is 1, which is only attained when a vibrational mode only involves one atom. Likewise, and more generally, a large IPR suggests a localized vibration. For instance, in the framework of the anharmonic Allen-Feldman model, Shenogin et al.⁶⁰ detected a clear correlation between localized modes and IPRs greater than 0.25–0.35. Conversely, the more atoms that take part in a collective oscillation, the lower the IPR of that vibrational mode. Thus, an IPR close to zero corresponds to a very extended vibration. In order to make sure that all values

under consideration for the IPRs in each IL are directly comparable in terms of numbers of particles, we performed this calculation only for the largest box size. In this case, we took a sample of 250 starting configurations from the MD room-temperature trajectories of each IL.

RESULTS

Figure 1 shows the average DOS for each system. The relative standard deviations were always lower than 1% for this sample. The small variance found in the DOS among different configurations lends support to the hypotheses behind the mean atom trajectory model. Moreover, the fact that no significant difference is observed between results obtained with different cell sizes is compatible with the notion of a pseudolattice, since in a periodic arrangement of atoms taking a larger amount of unit cells merely amounts to “folding” the original unit cell in reciprocal space into a smaller one, without any change in the net vibrational DOS.

Figure 1 also shows that the vibrational spectrum of these imidazolium-based ILs is dominated by the cation. In particular, the first wide band which extends from 0 to about 7 THz is almost identical for both liquids, and the same can be said about the part of the spectrum above 60 THz. In spite of this, the influence of the anion can be readily identified by comparing Figure 1 and Figure 2, which shows the normal modes of each isolated ion. The vibrational modes of each anion manifest themselves as narrow peaks in the DOS, an example of which is the peak at about 52 THz visible in the spectrum for [HMIM][PF₆] but absent from the DOS for [HMIM][BF₄]. On the whole, for anions with frequency distributions similar to these the cation can be expected to have a greater influence on the thermal conductivity since lower-frequency vibrational levels are both more populated and less efficiently scattered.

Figure 3 presents a more detailed picture of the distribution of vibrational modes, not only over frequencies but also over IPRs. In addition to corroborating the similitude between [HMIM][BF₄] and [HMIM][PF₆], this figure points to the existence of very extended modes. In particular, at frequencies below 15 THz the dominant modes have almost vanishing IPRs, and even up to 35 THz many vibrational modes with IPRs well below 0.05 can be found. In contrast, there seems to be a lower bound for the IPRs the vibrational modes in the frequency band between 60 and 70 THz. This can be understood as resulting from the absence of any normal mode of the anions in that range with which the vibrations of the cation can interact. Thus, in order to establish a collective oscillation with such a frequency the cation depends on interaction with other anions. This is less likely, on average, due to the preference for heterocoordination in these systems: pure ILs are well above the Kirkwood crossover,⁶¹ and indeed heterocoordination is detected in the radial distribution functions⁵⁵ of [HMIM][BF₄] and [HMIM][PF₆]. The same reasoning holds for the [PF₆][−] modes around 52 THz. The greater localization of very high-frequency modes makes them even less relevant for thermal conduction.

THERMAL CONDUCTION MECHANISM

Theoretical Development. The identification of a well-defined vibrational spectrum in ILs and the presence of spatially extended vibrational modes suggests the possibility of considering them as heat carriers. Clearly, however, the absence of long-range order in the pseudolattice rules out quasi-ballistic phonon

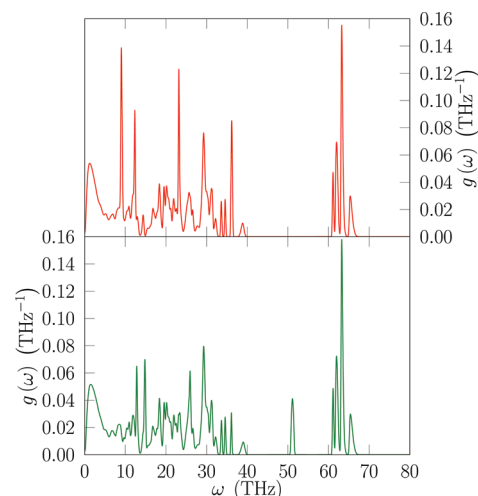


Figure 1. Vibrational DOS for two ILs: [HMIM][BF₄] (top) and [HMIM][PF₆] (bottom).

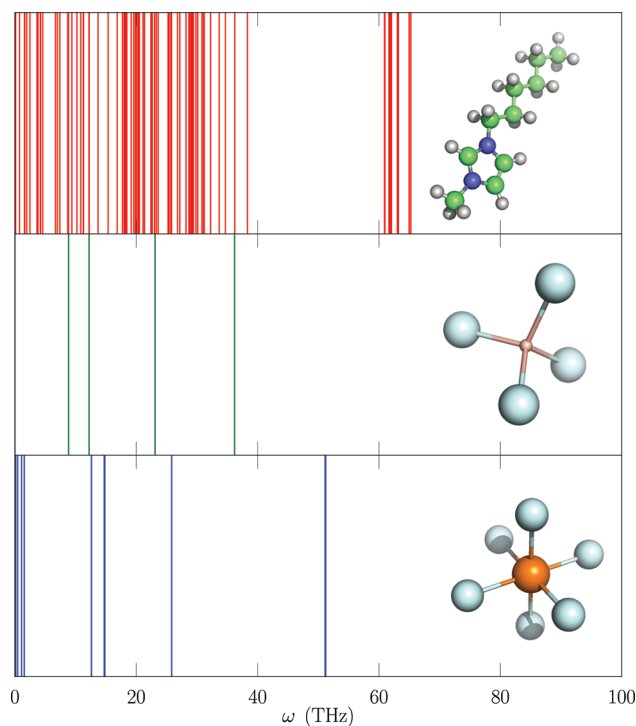


Figure 2. Normal modes of a single [HMIM]⁺, [BF₄][−], and [PF₆][−] ion (from top to bottom).

propagation as a reasonable conduction mechanism. Fortunately, the same kind of problem arose and was solved by previous authors in other kinds of systems with medium-range order, such as polycrystalline or amorphous solids and quantum dot superlattices. The proposed propagation mechanism is called phonon hopping and has been formulated several times in the literature in slightly different terms depending on the context.^{44–48} The adaptation to liquids introduced in this paper is based on the quantum dot superlattice model published by Shamsa et al. in 2005.⁴⁸

The starting point in this theory is an image of the liquid as formed by a set of ordered domains of a certain size, separated by barriers. It must be emphasized that in liquids, we cannot identify

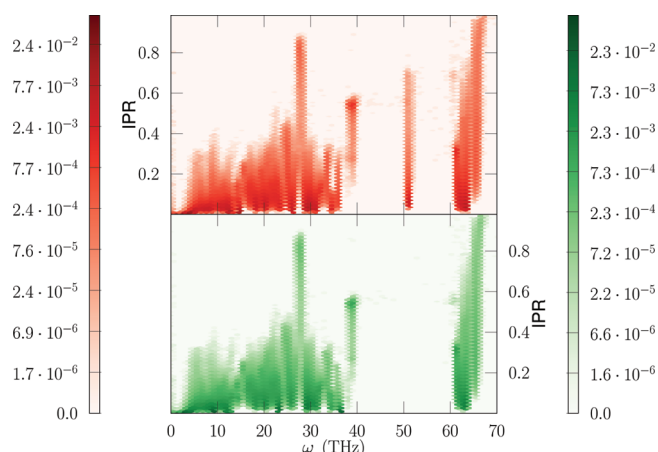


Figure 3. Hexagonal-bin histogram of the joint density of vibrational modes of [HMIM][BF₄] (top) and [HMIM][PF₆] (bottom). The color of each hexagon is associated with the fraction of normal modes with the corresponding frequency and inverse participation ratio. The sum of all bins in each histogram is equal to unity.

more ordered and less ordered regions (as opposed to the situation in polycrystalline solids, for instance), but it is still true that in order to travel from one point whose neighborhood is ordered to another which also has an ordered environment a phonon must travel through an effective barrier, i.e., a region whose structure is uncorrelated to those of the initial or final areas. In such a medium, the behavior of vibrational modes depends on the ratio between their spatial extension and the characteristic size of the ordered domains: high-frequency modes will be essentially confined to one ordered domain, whereas more extended ones will have a probability of hopping between domains, giving them a phonon-like character (in the pseudolattice model, a wavelength can be assigned to these modes using standard spectral analysis techniques, since they extend over a number of periods of the pseudolattice). This behavior can be illustrated with the trivial one-dimensional example of an infinite chain of harmonic oscillators with a faulty link, whose Green's function can be calculated analytically⁶² in order to obtain the phononic transmission for its single mode.⁶³ The precise shape of this transmission depends on the elastic constant of the faulty link, but in any case low-frequency phonons pass through it almost unscattered. A more general example of the same behavior of waves is Rayleigh scattering in optics.⁶⁴

The Hamiltonian of a system comprised of ordered domains with known normal modes, coupled through barriers, can be written as

$$\mathbf{H} = \underbrace{\sum_{i,r} \hbar \omega_{i,r} \left(\mathbf{a}_{i,r}^\dagger \mathbf{a}_{i,r} + \frac{1}{2} \right)}_{\mathbf{H}_0} + \underbrace{\sum_{i,j} \sum_{r,s} t_{i,j} \mathbf{a}_{i,r}^\dagger \mathbf{a}_{j,s}}_{\mathbf{H}_1} \quad (4)$$

where i and j run over the domains and r and s run over the vibrational modes of each of them. The first term is a sum of contributions from a set of independent harmonic oscillators (if $\mathbf{a}_{i,r}^\dagger$ and $\mathbf{a}_{i,r}$ are interpreted as ladder operators) or, in the second quantization formalism, from the creation and annihilation of quasiparticles inside each domain (in which case $\mathbf{a}_{i,r}^\dagger$ and $\mathbf{a}_{i,r}$ are creation and annihilation operators, respectively). In contrast, \mathbf{H}_1 is precisely the hopping term, which describes the interaction

between domains or the change in energy resulting from an annihilation in one domain and the creation of a quasiparticle in a different one.

The rate of hopping per unit time from a vibrational state s in domain j to a state r in domain i can be calculated using a standard expression from time-dependent perturbation theory:⁶³ $w_{i,j} = ((2\pi)/(\hbar)) |\langle i, r | \mathbf{T}^+ | j, s \rangle|^2 \delta(\hbar \omega_{i,r} - \hbar \omega_{j,s})$, where \mathbf{T}^+ is the causal t -matrix of the system, which can in turn be computed from knowledge of the Green's function of a hypothetical system of non-interacting domains with \mathbf{H}_1 switched off, $\mathbf{g}^+ = (\mathbf{H}_0 - \hbar \omega \mathbf{1})^{-1}$, since $\mathbf{T}^+ = (\mathbf{1} - \mathbf{H}_1 \mathbf{g}^+)^{-1} \mathbf{H}_1$. When the coupling between ordered regions is weak enough, $|\mathbf{H}_1 \mathbf{g}^+| \ll 1$, and the approximation $\mathbf{T}^+ \approx \mathbf{H}_1$ becomes valid, leading to Fermi's golden rule:

$$w_{i,j} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle i, r | \mathbf{H}_1 | j, s \rangle|^2 \delta(\omega_{i,r} - \omega_{j,s})$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} |t_{i,j}|^2 \delta(\omega_{i,r} - \omega_{j,s}) \quad (5)$$

The net energy current J_{ij} between two adjacent domains i and j can be calculated straightforwardly with the help of this set of hopping rates by taking into account the total energy carried per unit time from j to i minus the energy current in the opposite direction:

$$J_{i,j} = \underbrace{\sum_{r,s} w_{i,j} \hbar \omega_{j,s} n^{(0)}(T_j, \omega_{j,s})}_{j \text{ to } i} - \underbrace{\sum_{r,s} w_{j,i} \hbar \omega_{i,r} n^{(0)}(T_i, \omega_{i,r})}_{i \text{ to } j} =$$

$$= \Delta T_{i,j} \left\{ \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{r,s} |t_{i,j}|^2 \frac{dn^{(0)}}{dT} \bigg|_{T_{i,j}, \omega_{i,r}} \omega_{j,s} \delta(\omega_{i,r} - \omega_{j,s}) \right\}, \quad (6)$$

where T_i is the temperature of domain i , $n^{(0)}$ denotes the Bose-Einstein distribution and the difference in temperature between two neighboring domains, $\Delta T_{ij} = T_j - T_i$, is small enough to justify the first-order series approximation in the right-hand side, which is reasonable even for large macroscopic temperature gradients. Note, moreover, that only harmonic processes are considered and that the interaction between any two nonadjacent domains is neglected. We should also note here that, when mass fluxes are considered, the experimentally relevant heat current may not be equal to this energy current. The corrections needed, however, are not free from ambiguity, so since we are excluding advection from our physical picture, we will make the assumption that the relevant thermal current is J_{ij} . The interested reader can find a discussion on this topic in ref 65 and references cited therein.

Equation 6 shows that, under our assumptions, the behavior of a barrier between two ordered regions is resistive. The coefficient of proportionality between the temperature difference and the thermal current it induces is the barrier conductance, G_{ij} . If the first derivative of the Bose-Einstein distribution is explicitly introduced and the sum over discrete states is replaced by an integration over a continuous DOS, its expression becomes

$$G_{i,j} = \frac{18\pi k_B}{\hbar^2} N_i N_j \int |t|^2 g^2(\omega) \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right]^2 \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)} d\omega \quad (7)$$

where T is the average temperature of the two domains separated by the barrier, N_i is the number of particles in domain i and $|t|$ is an appropriate average of $|t_{ij}|$ over all the modes with frequency ω . As illustrated in the previous section, it is possible to calculate the vibrational DOS of an IL. In principle, $|t|$ is also computable using Green's functions if the precise structure of a barrier between domains is known, which makes this formula directly applicable. However, in order to be able to proceed with an analytic discussion, we will introduce some further simplifications: a Debye model with a normalized DOS $g(\omega) = (3)/(\omega_D^3)\omega^2$ for frequencies between 0 and ω_D in each domain (a very crude approximation which does not match our MD DOS, but gives the right speed of sound and number of states) and a extreme version of the phonon hopping mechanism,

$$|t|^2(\omega) = \begin{cases} \alpha \in (0, 1) & \text{if } \omega \leq \omega_C \\ 0 & \text{if } \omega > \omega_C \end{cases} \quad (8)$$

according to which modes above a certain cutoff frequency $\omega_C < \omega_D$, determined by the spatial width and other characteristics of the barrier, are completely confined to one ordered region, whereas all longer-wavelength phonon-like vibrations can hop across the barrier with the same probability per unit time. This finite probability can be considered a combination of the reflection caused by the barrier itself plus the effect of any scattering mechanism operating inside the (imperfectly) ordered domains. Introducing these hypotheses into eq 10 we arrive at

$$G_{ij} = \frac{5148\pi k_B}{\hbar^2} N_i N_j \frac{\alpha \omega_T^5}{\omega_D^6} \Xi\left(\frac{\omega_C}{2\omega_T}\right) \quad (9a)$$

$$\omega_T = \frac{k_B T}{\hbar}, \quad \Xi(x) = \int_0^x \frac{y^6}{\sinh^2 y} dy \quad (9b)$$

The monotonically increasing function $\Xi(x)$ thus defined grows proportionally to x^5 for small values of its argument and reaches a horizontal asymptote with value $\pi^6/42$ for all practical purposes before $x \approx 8$.

Once the conductance of an individual barrier is known, the final step is to think of a macroscopic sample of liquid placed between a hot and a cold bath as a network of barriers that behave as thermal resistors. Strictly speaking, the values of these resistors must be considered to follow a probability distribution, which in fact increases the value of the thermal conductivity by offering the thermal current lower-resistance routes.⁴⁷ Additionally, the precise result depends on the topology of this network. Nevertheless, the presence of several adjustable parameters in our model (which can compensate for this simplifications) makes it acceptable to assume a simple cubic network of equal resistors, $G_{ij} = G$, i.e., the 3D analogue of Figure 4. With this assumption and taking the direction between the baths as the OZ axis, if ΔT is the temperature difference across the whole sample, l the characteristic length of each ordered domain and \mathcal{N}_x the number of resistances along the OX axis, the thermal conductivity of the sample is simply

$$\kappa = \frac{J}{\Delta T} \frac{\mathcal{N}_x}{\mathcal{N}_y \mathcal{N}_z l} = \frac{G}{l} \quad (10)$$

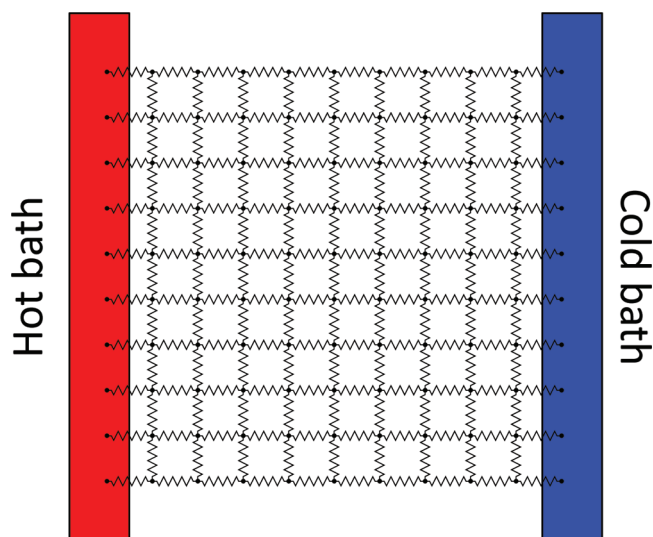


Figure 4. 2D analogue of the assumed topology for the set of resistive barriers inside a macroscopic sample of liquid between two thermal baths.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

All ILs used in this work were supplied by Iolitec. Our samples of [HMIM][PF₆] and [BMIM][BF₄] had purities >99%. The water employed was Milli-Q grade and ethanol was supplied by Panreac with purity better than 99.5%.

The original IL bottles were opened inside a sealed cabin under an inert atmosphere and with a humidity grade lower than 15% in order to avoid possible water adsorption. All the binary mixtures were built by weight with a balance whose accuracy is ± 0.0001 g.

Thermal conductivities were measured in a F5 LAMBDA instrument that uses the well-known transient hot wire technique;^{23,24} it has a reproducibility of $\pm 1\%$.

To regulate the sample temperature, we used a Julabo and a Haake F3 thermostat. The temperature of the sample was measured by an internal thermometer calibrated with an ANTON PAAR model DT 100-30. Final resolution is better than 0.1 °C for the range of temperatures measured. For the different temperature ranges we used different substances to stabilize the sample temperature. This way, from 353 to 423 K the sample was immersed in a paraffin wax bath while from 253 to 353 K we used a mixture of ethylene glycol and water.

Discussion for Pure ILs. When the number of particles in each ordered domain is N_0 , eq 9 and 10 can be combined into

$$\kappa = \frac{G_0}{l} \left(\frac{\omega_T}{\omega_D}\right)^5 \chi\left(\frac{\omega_C}{2\omega_T}\right), \quad G_0 = \frac{858N_0^2 \pi^7 a k_B}{7\hbar^2 \omega_D}, \quad \chi(x) = \frac{42}{\pi^6} \Xi(x) \quad (11)$$

Note that in the definition of χ we have normalized Ξ to its asymptotic value, hence $0 \leq \chi < 1$. Neglecting, as a first approximation, the small dependence on temperature which could result from thermal expansion and contraction of the domains, κ depends on T through the dimensionless factor $(\omega_T/\omega_D)^5 \chi(\omega_C/2\omega_T)$. Thus, this thermal conductivity depends on the ratios between three frequencies: the Debye frequency ω_D , the cutoff frequency imposed by the barriers, ω_C , and the thermal frequency $\omega_T \propto T$, which determines which modes are significantly populated. At a temperature $T = 300$ K,

$\omega_T \approx 40$ THz. It was determined in the first section of this paper that the vibrational spectrum of the studied ILs has an upper bound between 60 and 80 THz, which can be identified with ω_D . A rather crude estimation of ω_C in the framework of the Debye model, assuming that only those vibrations with a wavelength longer than the typical width of a barrier can hop between domains, is $\omega_C \sim 2\pi c_s/a$, where c_s denotes the speed of sound. For imidazolium-based ILs, experimental measurements of the speed of sound yield⁶⁶ $c_s \sim 1500$ m/s, and if we assume an *fcc* structure with the interatomic distances reported in ref 67, $a \sim 0.6$ nm, so $\omega_C \sim 15$ THz.

All three frequencies are therefore of the same order of magnitude, with ω_C being the lowest. $\omega_C/2\omega_T$, the argument to χ , has a value of about 0.18, well within the range of validity of $\chi(\omega_C/2\omega_T) \approx (21/16\pi^6)(\omega_C/\omega_T)^5$, so eq 11 predicts a thermal conductivity plateau at room temperature. As a matter of fact, a small downward slope is to be expected due to anharmonic effects not taken into account in our model. This prediction is confirmed by experimental data from the bibliography^{23,68} and by our own experimental measurements on [BMIM][BF₄] which are presented in Figure 5.

Mixtures with a Solvent. We now consider a binary mixture of an IL with some other miscible liquid, which we will call the solvent regardless of their relative concentrations. In such a situation, three kinds of interactions must be considered, namely IL–IL, solvent–solvent, and IL–solvent. The first kind gives rise to the pseudolattice arrangement and has already been dealt with, whereas solvent–solvent interactions cannot be treated in general without some hypothesis about the nature of this substance. The third kind of interactions will be discussed now in the framework of the Bahe–Varela theory.¹² We will use the subscript *s* to refer to magnitudes of the solvent, and a (0) superscript to allude to the value of a variable for a component considered as a pure substance.

The maximum contribution to the thermal current in a mixture coming from one of its constituents, *i*, is proportional to its number of degrees of freedom, which in turn is proportional to its molar concentration c_i . Thus, the total thermal conductivity can be expressed as a weighted average $\kappa = (c_{\text{IL}}/c_{\text{IL}}^{(0)})\kappa_{\text{IL}} + (c_s/c_s^{(0)})\kappa_s$. It must be noted, however, that the thermal conductivities per degree of freedom appearing in this formula are not necessarily those of the pure components, as their structure and dynamics in the mixture is affected by the presence of each other. As regards κ_{IL} , in the light of eq 11 we observe that, if the range of the ordering, *l*, is taken as a constant, κ_{IL} is proportional to the number of particles in an ordered domain squared, N_0^2 . From the Bahe–Varela theory¹³ we know that the mean interatomic distance and the pseudolattice parameter in an IL are proportional to $c_{\text{IL}}^{-1/3}$. Therefore, ionic density is proportional to c_{IL} , as is the number of ions that fit in a fixed volume. Thus, $\kappa_{\text{IL}} \propto N_0^2 \propto c_{\text{IL}}^2$ and

$$\kappa = \left(\frac{c_{\text{IL}}}{c_{\text{IL}}^{(0)}}\right)^3 \kappa_{\text{IL}}^{(0)} + \frac{c_s}{c_s^{(0)}} \kappa_s \quad (12)$$

The precise behavior predicted by this formula depends on the model adopted for the conductivity of the solvent, which in turn depends on its nature. The crudest approximation possible is $\kappa_s = \kappa_s^{(0)}$ for all concentrations, which turns eq 12 into a parameter-free interpolation formula. In order to explore its prediction for two illustrative cases, we measured the thermal conductivities

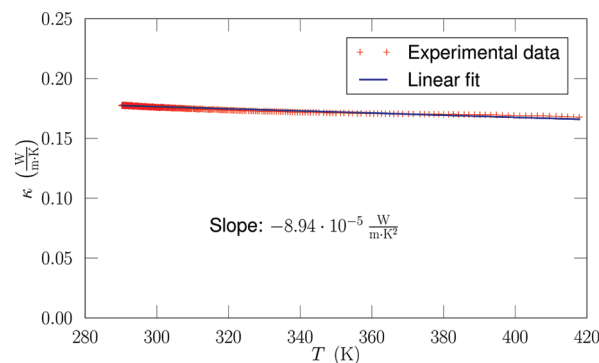


Figure 5. Thermal conductivity of pure [BMIM][BF₄] at room temperature and higher, together with its slope obtained from a linear fit.

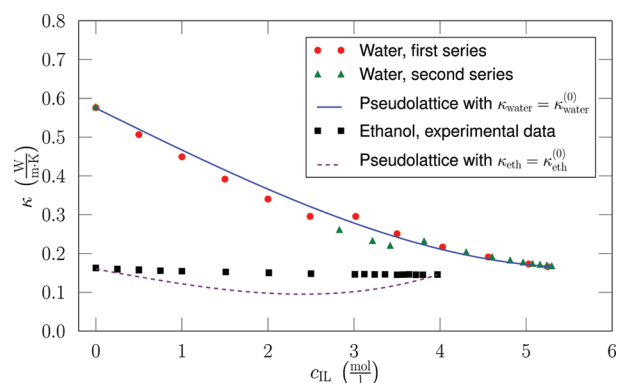


Figure 6. Thermal conductivity of [BMIM][BF₄] + water and [HMIM][PF₆] + ethanol mixtures as a function of IL molarity. For [BMIM][BF₄] + water, the first series of data presented was measured at equal intervals of IL molarity, while the second was measured at equal intervals of IL molar fraction.

of two IL+solvent mixtures: [BMIM][BF₄] + water and [HMIM][PF₆] + ethanol. These systems were chosen as examples because of their miscibility in the whole range of concentrations, as opposed for instance to the case of [HMIM][BF₄] + ethanol and [HMIM][PF₆] + water mixtures. Both the experimental data and the results from this interpolation are shown in Figure 6. The agreement between this crude prediction and experimental data is excellent in the case of [BMIM][BF₄] + water mixtures, but poor for [HMIM][PF₆] + ethanol. This shows that the behavior of both solvents in the bulk mixtures is very different.

A closer look into these differences in behavior can be gained by calculating the value of κ_s for each case using eq 12 and our measured values of the total thermal conductivities. Figure 7 shows the results, normalized to their values for the respective pure solvents. In the case of water, deviations from unity are small but there is a clear change of trend at intermediate concentrations,⁶⁹ which could be explained by some kind of percolation threshold: adding a few ions to water creates scattering centers that hinder the propagation of heat, but past this threshold the water network seems to become more and more structured with increasing IL concentration. In stark contrast to this, the behavior with ethanol presents large deviations from its conductivity as a pure substance and a monotonically decreasing trend with increasing ethanol molarity. This can be explained by the different clustering behavior of ethanol and water in their mixtures with ILs, as

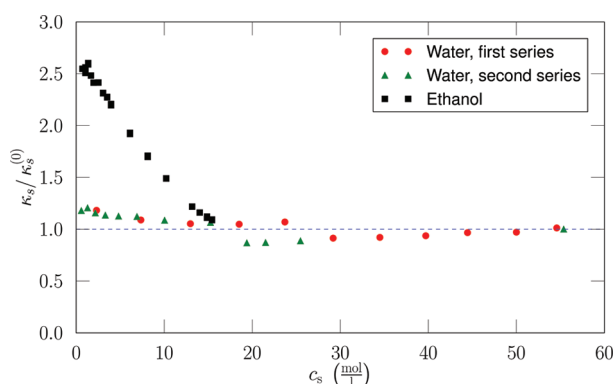


Figure 7. Measured contribution of the solvent to the thermal conductivity of [BMIM][BF₄] + water and [HMIM][PF₆] + ethanol mixtures as a function of solvent molarity.

discussed in refs 55 and 67 based on molecular dynamics simulations. Water forms large clusters in the mixture, inside of which water molecules experience an environment similar to that of the bulk solvent. On the other hand, ethanol is almost homogeneously distributed inside the IL, so the interactions between an ethanol molecule and the ions are expected to be more important and concentration-dependent. Figure 7 suggests that this dependence can be reasonably well fitted to a straight line when describing the contribution of ethanol to the thermal conductivity of its mixtures with [HMIM][PF₆]; in any case, this contribution clearly cannot be considered constant.

CONCLUSIONS

In this work, we have proposed a set of theoretical foundations for the study of thermal transport in ILs, inscribed in the framework of the Bahe–Varela pseudolattice theory. As support for this development, we have performed experimental measurements and computational numerical simulations. Our global conclusion is that a pseudolattice approach to the determination of the thermal conductivity in ILs is conceptually viable and that reasonable predictions on the values of this measurable property can be derived from it.

As regards the harmonic description of an IL, we have shown that the quenched normal modes of an IL are well-defined and can be calculated using standard simulation algorithms and tools. Their independence on the particular molecular configuration and the size of the simulation cell supports the idea of a pseudolattice and suggests that the Bahe–Varela model is valid not only as a static picture, but also in a dynamic sense. Our results for [HMIM][PF₆] and [HMIM][BF₄] show a dominant influence of the largest ion in the vibrational spectrum and the pseudolattice structure. By studying the IPRs of the vibrational modes, it can be seen that many of them are very extended, except for the highest frequencies.

With respect to thermal conductivity itself, we have introduced a model based on the idea of phonon hopping, that shows a high degree of flexibility with regard to the amount of physical detail about the liquid that can be included in the calculations. From the explicit development of its simplest version, using a Debye model, we have derived concrete conclusions for pure ILs and their mixtures with solvents. We have compared those conclusions against our experimental results, showing good agreement for pure ILs and mixtures with water and the need for more

detailed modeling of the solvent in the case of IL + ethanol mixtures.

The examples presented in this work are only the first steps in exploring the possibilities of this theory. More experiments are needed in order to assess its transferability to different settings and to determine those parameters of an IL which have a predominant influence on its thermal conductivity. We plan to perform further simulation work so as to calculate the vibrational spectra of other ILs and, most crucially, to look for ways to determine all of the parameters involved in the equations of our model. Work is now in progress with the ultimate aim of being able to provide an aprioristic and reasonable estimate of the thermal conductivity of an IL so as to help researchers and engineers to find the most convenient liquid for any particular application involving thermal processes. Only when this end is sufficiently approached will the often-used designation of “designer solvents” be truly appropriate for ILs as far as these processes are concerned.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jesus.carrete@usc.es.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the financial support of Xunta de Galicia through the research projects of references 10-PXI-103-294 PR, 10-PXIB-206-294 PR, and INCITE10PXIB206294 PR. Moreover, this work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation (Grant No. FIS2008-04894/FIS). All these research projects are partially supported by FEDER. J. Carrete and T. Méndez-Morales thank the Spanish ministry of Education for their FPU grants. Facilities provided by the Galician Supercomputing Centre (CESGA) are also acknowledged.

REFERENCES

- (1) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic liquids: industrial applications for green chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, 2002.
- (2) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic liquids as green solvents: progress and prospects*; American Chemical Society: Washington, DC, 2003.
- (3) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 2008.
- (4) Swatoski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363.
- (5) Walden, P. *Chem. Zentralbl.* **1914**, *85*, 1800–1801.
- (6) Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg.* **1914**, *8*, 405–422.
- (7) Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099–2100.
- (8) Laher, T. M.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3247–3251.
- (9) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- (10) Seddon, K. R. In *The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings*; Boghosian, S., et al., Eds.; Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes: Patras, Greece, 1999; pp 131–135.
- (11) Bahe, L. W. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1062–1071.
- (12) Varela, L. M.; García, M.; Sarmiento, F.; Attwood, D.; Mosquera, V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6415–6419.
- (13) Varela, L. M.; Carrete, J.; García, M.; Rodríguez, J. R.; Gallego, L. J.; Turmine, M.; Cabeza, O. In *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*; Kokorin, A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011.
- (14) Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte solutions*; Butterworths: London, 1959.

- (15) Hyman, A.; Vaughan, V. *Small-Angle Scattering by Solutions of Complex Ions. Proceedings of the Conference on "Small Angle Scattering"*; Gordon and Breach: New York, 1966; p 477.
- (16) Bahe, L. W.; Parker, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, *92*, 5664–5670.
- (17) Alves Marques, M.; de Barros Marques, M. I.; Cabaço, M. I.; Gaspar, A. M.; Marques, M. P. M.; Amado, A. M.; Amorim da Costa, A. M. *J. Mol. Liq.* **2007**, *134*, 142–150.
- (18) Bou Malham, I.; Letellier, P.; Turmine, M. *Talanta* **2007**, *72*, 155–164.
- (19) Bou Malham, I.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 1132–1143.
- (20) Bouguerra, S.; Bou Malham, I.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 146–154.
- (21) Varela, L. M.; Carrete, J.; Turmine, M.; Rilo, E.; Cabeza, O. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12500–12505.
- (22) Varela, L. M.; Carrete, J.; García, M.; Gallego, L. J.; Turmine, M.; Rilo, E.; Cabeza, O. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *298*, 280–286.
- (23) de Castro, C. A. N.; Lourenço, M. J. V.; Ribeiro, A. P. C.; Langa, E.; Vieira, S. I. C.; Goodrich, P.; Hardacre, C. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 653–661.
- (24) Assael, M. J.; Antoniadis, K. D.; Wakeham, W. A. *Int. J. Thermophys.* **2010**, *31*, 1051.
- (25) Lin, S. H.; Eyring, H.; Davis, W. J. *J. Phys. Chem.* **1964**, *10*, 3017–3019.
- (26) Stillinger, F. H.; Weber, T. A. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5262.
- (27) Gaeta, F. S.; Albanese, C.; Mita, D. G.; Peluso, F. *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 433–444.
- (28) Chisolm, E. D.; Clements, B. E.; Wallace, D. C. *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 031204.
- (29) Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4507.
- (30) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics*; Harcourt: New York, 1976.
- (31) Madan, B.; Keyes, T.; Seeley, G. J. *Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7565.
- (32) Madan, B.; Keyes, T.; Seeley, G. J. *Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6762.
- (33) Moore, P.; Keyes, T. J. *Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6709.
- (34) Keyes, T. J. *Chem. Phys.* **1996**, *103*, 9810.
- (35) Bembenek, S. D.; Laird, B. B. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5199.
- (36) Gezelter, J. D.; Rabani, E.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4618.
- (37) Wales, D. J. *Energy landscapes*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2004.
- (38) Majumdar, S. N.; Martin, O. C. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 061112.
- (39) Wales, D. J.; Doye, J. P. K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5111–5116.
- (40) Wallace, D. C. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 4179.
- (41) Wallace, D. C.; Clements, B. E. *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 2942.
- (42) Clements, B. E.; Wallace, D. C. *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 2955.
- (43) Holmström, E.; Bock, N.; Peery, T. B.; Lizárraga, R.; Lorenzi-Venneri, G. D.; Chisolm, E. D.; Wallace, D. C. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 051111.
- (44) Böttger, H.; Damker, T. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 12509–12519.
- (45) Böttger, H.; Damker, T. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12481–12484.
- (46) Damker, T.; Bryskin, V. V.; Böttger, H. *Physica B* **1999**, *263–264*, 133–135.
- (47) Braginsky, L.; Lukzen, N.; Shklover, V.; Hofmann, H. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 134203.
- (48) Shamsa, M.; Liu, W.; Balandin, A. A.; Liu, J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 202105.
- (49) Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 43–56.
- (50) Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 306–317.
- (51) van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701–1718.
- (52) Hess, B.; Kutzner, C.; der Spoel, D. V.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- (53) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- (54) Sambasivarao, S. V.; Acevedo, O. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1038–1050.
- (55) Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11170–11182.
- (56) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1992.
- (57) Byrd, R. H.; Lu, P.; Nocedal, J. A. *SIAM J. Scientific. Statistic. Comput.* **1995**, *16*, 1190–1208.
- (58) Zhu, C.; Byrd, R. H.; Nocedal, J. *ACM Trans. Math. Softw.* **1997**, *23*, 550–560.
- (59) Strictly speaking, we calculated the dynamic matrix only for a wavevector $\vec{k} = 0$. Nevertheless, since our simulation cell is assumed to be significantly larger than the pseudolattice unit cell, the associated reciprocal-space unit cell is small enough that the vibrational DOS at $\vec{k} = 0$ is representative of the total DOS.
- (60) Shenogin, S.; Bodapati, A.; Keblinski, P.; McGaughey, A. J. H. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 034906.
- (61) Kirkwood, J. G. *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **1936**, *19*, 275–307.
- (62) Mingo, N. In *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*; Volz, S., Ed.; Topics in Applied Physics; Springer: Berlin and Heidelberg, Germany: 2009; Vol. 118; pp 63–94.
- (63) Economou, E. N. *Green's functions in quantum physics*; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- (64) Bohren, C. F.; Huffman, D. *Absorption and scattering of light by small particles*; Wiley: New York, 1983.
- (65) Perronace, A.; Ciccotti, G.; Leroy, F.; Fuchs, A. H.; Rousseau, B. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 031201.
- (66) Gardas, R. L.; Dagade, D. H.; Terdale, S. S.; Coutinho, J. A. P.; Patil, K. J. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 695–701.
- (67) Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6995–7008.
- (68) Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *Int. J. Thermophys.* **2007**, *28*, 1147.
- (69) The precise concentration at which this happens is different in the two series of measurements. This was later found to be due to an imperfect relaxation of some of the mixtures.

Crystal Former Character of Ten Imidazolium Based Ionic Liquids

Oscar Cabeza[§], Juan Vila[§], Esther Rilo[§], Montserrat Domínguez-Pérez[§], Susana Yáñez[#], M. Antonia Señarís-Rodríguez[#], Trinidad Méndez-Morales[†], Luis M. Varela[†]*

[§] “Mesturas” Group. Physics Department. Sciences Faculty. Campus da Zapateira s/n. Universidade da Coruña. E-15071 A Coruña (Spain)

[#]Department of Fundamental Chemistry. Sciences Faculty. Campus da Zapateira s/n. Universidade da Coruña. E-15071 A Coruña (Spain)

[†]Soft Matter and Nanomaterials Group. Physics Faculty. Campus Vida s/n. Universidad de Santiago de Compostela. E-15782 Santiago de Compostela (Spain)

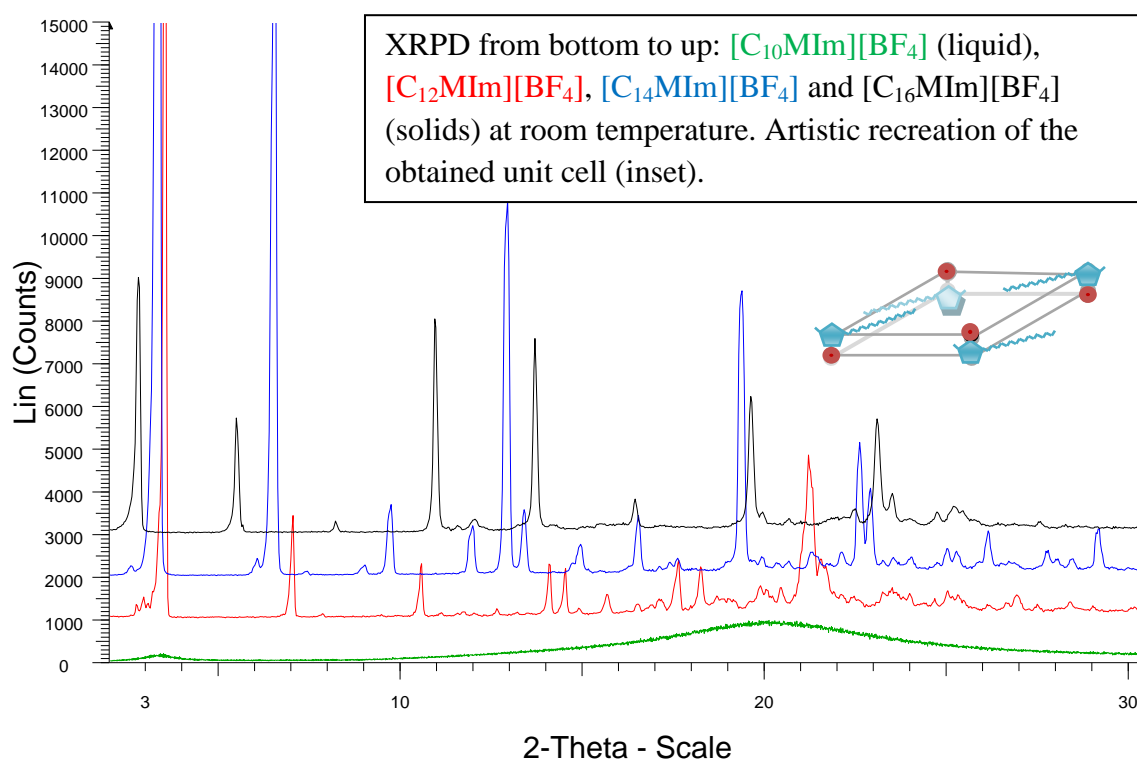
*Corresponding author e-mail: oscabe@udc.es

Abstract

In this work we experimentally demonstrate from X-Ray Powder Diffraction (XRPD) that ionic liquids (ILs) of the imidazolium family which are solid at room temperature crystallize in an orthorhombic system just upon solidification. Crystallization happens when the compound is cooled at low (0.1 K/s) and at very high (100 K/s) rates. Ten different commercial ILs in solid state at room temperature were studied, nine of them have the 1-alkyl-3-methyl imidazolium $[C_nMIm]$ cation, and the other one is the 1-benzyl MIm. Anions include tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate and tosylate; with similar results for all ILs respecting the crystallization process. In addition, we have measured the crystal cell evolution with temperature and with time for some of the ILs. Findings are in agreement with previous results, but unit cell parameter lengths differ with literature data, which indicates that values given here must be taken for comparison purposes only. The crystalline character of the studied ILs agrees with the theoretical pseudo-lattice theory developed to explain ILs nanostructure and properties.

Keywords: imidazolium ionic liquids, crystal, XRPD, fast cooling, pseudo-lattice theory

Graphical Abstract



1. INTRODUCTION

Ionic liquids (ILs) are a new group of compounds formed solely by ions and that have their melting point below 100°C (and usually they are in liquid state at room temperature). They have been proposed as firm candidates for the Green Chemistry revolution due to their common characteristics of very low vapour pressure and high chemical stability.¹ Also, there are more than a million of possible ionic liquids, each of them with specific characteristics, which make these materials very tuneable for any desired application.² In spite of that, microstructure of ILs is not a solved question and both pictures, disordered and structured nature were proposed.

Thus, it has been theoretically stated that all materials whose viscosity temperature dependence follows a Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) type equation is a glass former.^{3,4} In fact, one of the fitting parameters of this equation (called Vogel temperature) is usually related with the “glass transition” temperature. From the beginning of the systematic study of IL physical properties, it has been observed that temperature dependence of viscosity⁵ and electrical (or ionic) conductivity⁶ follows a VTF-like equation (although the obtained Vogel temperature for a given compound is different for each magnitude). Due to that ILs are usually considered to be good glass formers⁷ and majority of databases report their respective glass transition temperatures⁸. These last are obtained from DSC measurements in the majority of cases, but those data must be revisited because DSC is not an adequate technique to be used with ILs, because the temperature rate is much faster than characteristics solidification time (about 1800 s)⁹.

In contrast with this picture of a disordered liquid, some theoretical and experimental papers were published that seems to contradict the glass former character of ILs. First, it has been pointed out that the VTF dependence of some physical properties of a given compound is not enough to consider it as glass former.^{10,11} In addition, some other authors use the pseudo-lattice theory¹² to describe microstructure and predict some properties of the ILs, both pure as mixed with water or ethanol. Thus Bahe-Varela pseudo-lattice model was satisfactorily used to explain the volumetric properties of IL mixtures with different solvents,^{13,14} surface tension of aqueous mixtures,¹⁵ and also electrical¹⁶ and thermal conductivities.¹⁷ The question if ILs are disordered liquids (as glass formers) or structured ones (as pseudo-lattice theory suggest) have been partially answered experimentally performing small angle X ray scattering (SAXS) on some IL samples, observing a peak that can be originated by the presence of a micro-structural order.¹⁸ Also in the first papers devoted to the description of tetrafluoroborate¹⁹ and hexafluorophosphate²⁰ alkyl imidazolium ILs, it is described the crystal former character of those compounds for alkyl chains with 10 or more carbon atoms, and also the presence of ionic liquid crystals with smectic A mesophase. In addition a recently published paper demonstrates the presence of liquid-crytalline phases for long alkyl chains of $[C_nMIm][PF_6]$ and $[C_nMIm][Cl]$.²¹ Other papers have also been published where the crystal character of different ILs is also revealed.²²⁻²³

To completely elucidate if these ILs are glass or crystal formers, we will observe by X-ray Powder Diffraction (XRPD) the microstructure of ten different imidazolium based ILs which are in solid state at room temperature. We melted and later frozen them using different cooling rates to observe the crystal formation. Let's remember that a “glass is a microscopically disordered solid form of matter that results when a fluid is cooled in such a manner that it does not crystallize”³. So if the studied ILs were glass formers we must find a disordered pattern from XRPD after solidification, but if they are crystal formers we must expect diffraction peaks revealing their ordered microstructure.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Chemical compounds studied appear in Table 1, where we include also their purity (given by the dealer), their molecular mass and their melting and freezing (solidification) temperatures. All ILs were purchased to Iolitec and they were used as they came. The samples were manipulated in a dry atmosphere box, and they were scanned sealed, both to avoid humidity adsorption.

The X-Ray apparatus used for room temperature measurements belongs to the Research Support Service (SAI) of the UDC. It is a “Siemens D-5000” diffractometer using Cu K_{α} radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). We have also performed different experiments in another X-Ray apparatus of RIAIDT from USC, a “Bruker Kappa-APEX-II” with operates with $K_{\alpha 1}$ of Mo ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). This last apparatus allows to choose the temperature of the sample in a broad range (from 100 K to 400 K) and with cooling rates from very slow (0.1 K/s) to very high (frozen the sample directly with liquid nitrogen vapour, equivalent to 100 K/s).

Table 1. Purity, molar mass, melting and solidification temperatures, and obtained parameters of the Pmmm orthorhombic unit cell (at room temperature) of the ILs analysed here. The uncertainty of the different data is included.

	Purity	M (g)	T_m (K) ⁸	T_s (K)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V(\text{nm}^3)$
[C ₁₀ MIm][BF ₄]	98 %	310.18	280	260	-	-	-	Liquid
[C ₁₂ MIm][BF ₄]	98 %	338.24	305	290	25.02	18.83	3.93	1.85
[C ₁₄ MIm][BF ₄]	98 %	366.28	315	313	27.63	19.95	3.97	2.19
[C ₁₆ MIm][BF ₄]	98 %	394.34	330	310	31.38	23.94	4.14	3.11
[C ₂ MIm][PF ₆]	99 %	256.23	333	297	31.22	25.13	10.03	7.87
[C ₁₀ MIm][PF ₆]	98 %	368.34	308	276	19.96	19.16	5.38	2.05
[C ₁₂ MIm][PF ₆]	98 %	396.96	327	309	23.09	22.70	5.49	2.88
[C ₂ MIm][NO ₃]	98 %	173.17	311	283	33.19	19.80	8.10	5.32
[C ₂ MIm][Ts]	99 %	282.36	328	268	20.38	11.83	10.48	2.52
[BzMIm][BF ₄]	99 %	260.04	336	283	15.28	14.89	13.83	3.15

$u(M) = \pm 0.01 \text{ g}$; $u(T) = \pm 1 \text{ K}$; $u(a) = u(b) = u(c) = \pm 0.01 \text{ \AA}$

3. RESULTS AND DISCUSSION

We have divided this section in two subsections, corresponding to the two types of experiments performed. As it was mentioned above, in a first set of measurements we performed XRPD on ten different imidazolium ILs at room temperature (nine of them solids). In the second set, we observe the cooling rate and temperature influence in the crystal formation. For all curves presented, signal from the corresponding sample holder has been subtracted.

3.1 Room Temperature Experiments

In Figure 1 we present results for four ionic liquids of the popular IL family 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate, [C_nMIm][BF₄], from bottom to up those with alkyl chain decyl ($n = 10$), dodecyl ($n = 12$), tetradecyl ($n = 14$) and hexadecyl ($n = 16$). At room temperature (20°C) [C₁₀MIm][BF₄] is liquid and the other three are solid, as observed in Table 1. Figure 1 shows that the liquid IL presents two small peaks at about $2\theta = 3.5^\circ$ and 20.5° , which indicates a certain order in the liquid state, as previously

observed for other imidazolium ionic liquids using SAXS.¹⁸ This same conclusion has been previously published for imidazolium ionic liquids where authors concluded that “the nanostructure of ILs is essentially the same as the layer structures in the liquid-crystalline phase”, being this last identified as the supercooled liquid (below the melting point but above crystallization).¹⁹⁻²¹ As expected the $[C_n\text{Mim}][\text{BF}_4]$ that are solid at room temperature show a clear crystal pattern.¹⁹

In Figure 2 we show results for three members of the $[C_n\text{Mim}][\text{PF}_6]$ family that have the melting point above room temperature (the ethyl, decyl and dodecyl). As before, we observe that these ILs are crystals in solid state as previously published for $n = 12, 14, 16$ and 18 in Ref. 20; and for $n = 2$ in Ref. 24. In this last reference a single crystal of $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{PF}_6]$ is analysed.

We have chosen other three different ILs to study: the $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{NO}_3]$ (nitrate), $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$ (tosylate, Ts) and $[\text{Benzyl-Mim}][\text{BF}_4]$. The obtained XRPD patterns appear in Figure 3 showing, for the first time at our knowledge, that these three ILs also present a crystalline structure at room temperature.

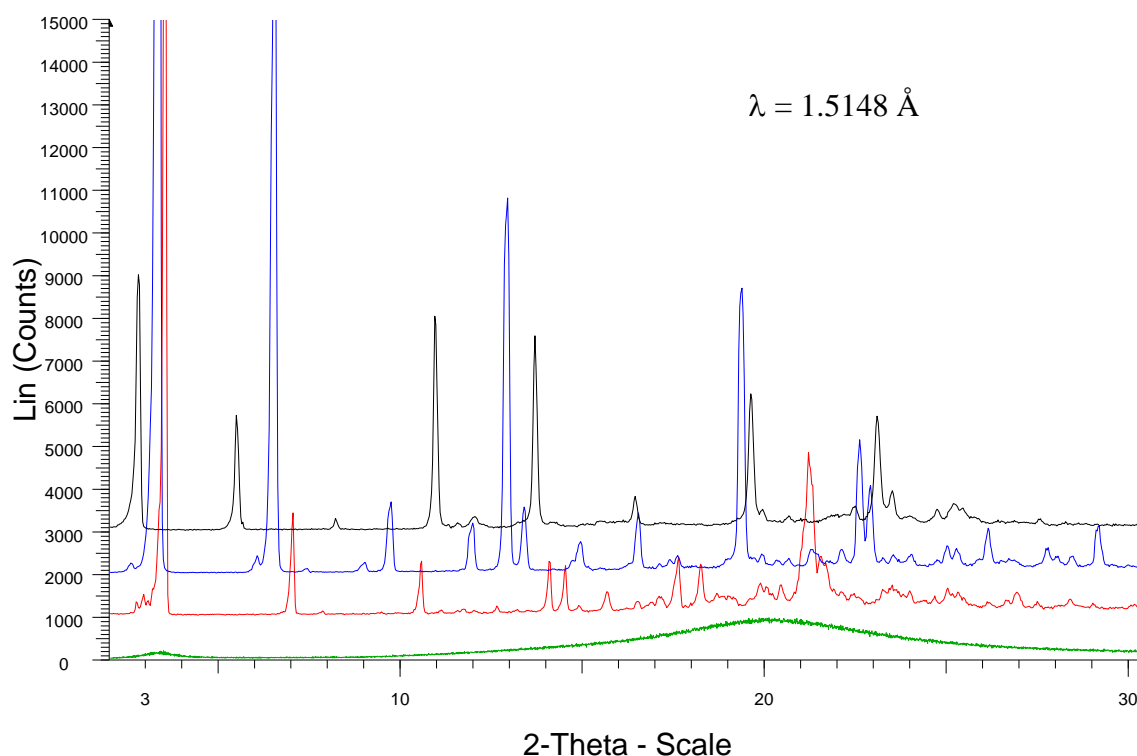


Figure 1. X-Ray Powder Diffraction of, from bottom to up, $[\text{C}_{10}\text{Mim}][\text{BF}_4]$ (liquid), $[\text{C}_{12}\text{Mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_{14}\text{Mim}][\text{BF}_4]$ and $[\text{C}_{16}\text{Mim}][\text{BF}_4]$ (solids) at room temperature.

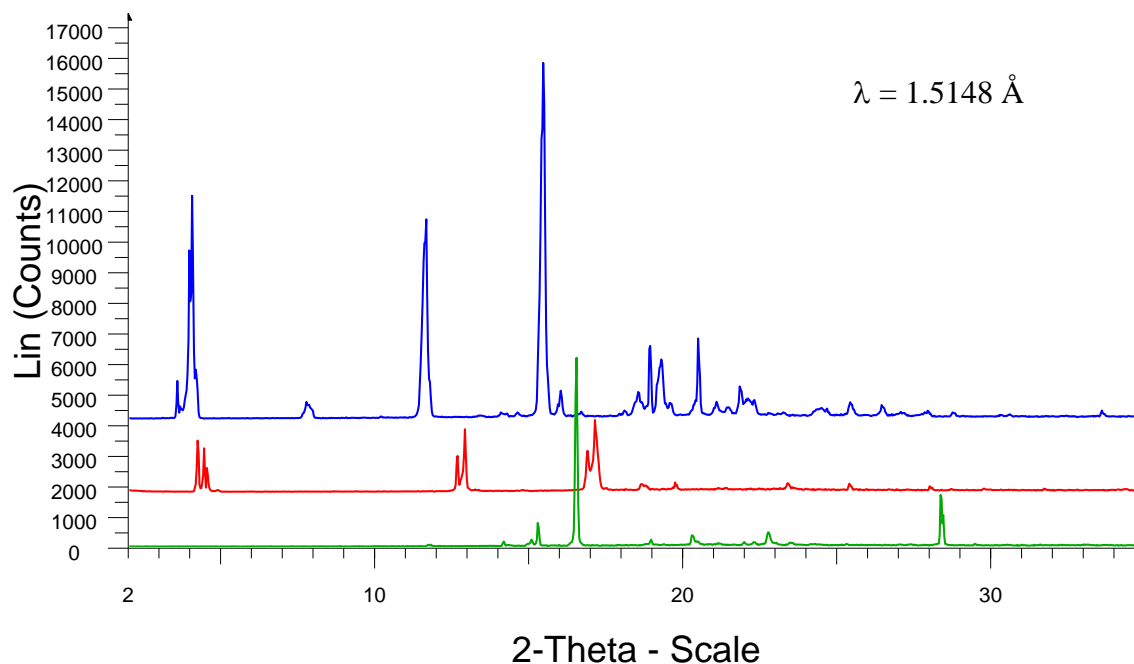


Figure 2. X-Ray Powder Diffraction of, from bottom to up, $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{PF}_6]$ and $[\text{C}_{12}\text{MIm}][\text{PF}_6]$ at room temperature.

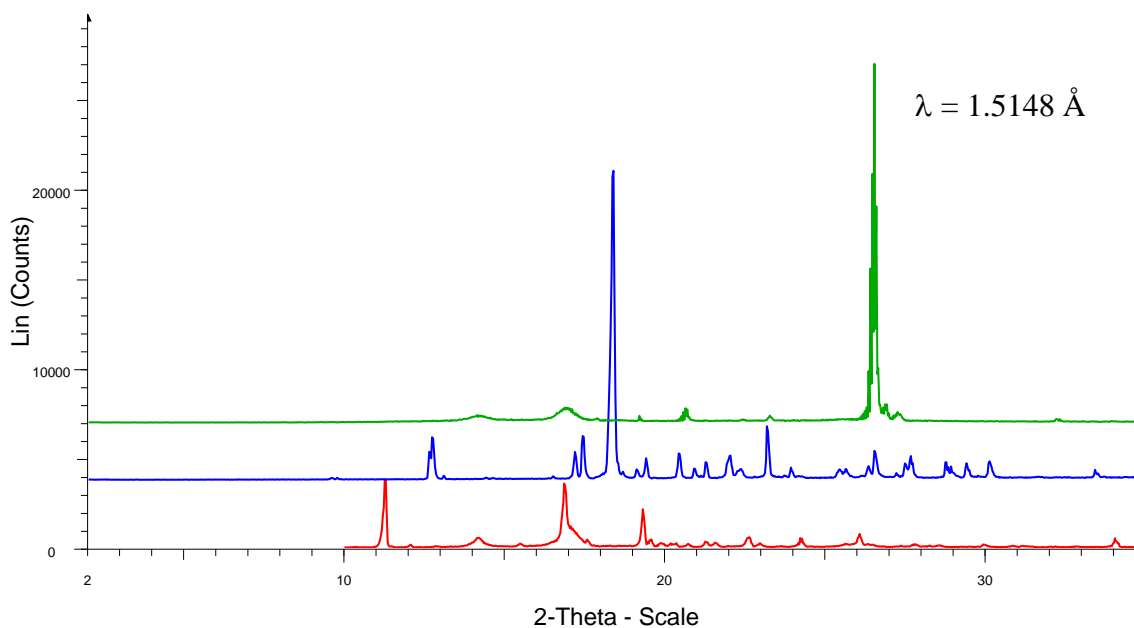


Figure 3. X-Ray Powder Diffraction of, from bottom to up, $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{Ts}]$, $[\text{BzMIm}][\text{BF}_4]$ and $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NO}_3]$ at room temperature.

All the XRPD data were indexed using Winplot and then analyzed by the Le Bail profile using Fullprof.²⁵ This method gives approximately the crystalline system and cell parameters of each compound. These data must not be taken very seriously because XRPD is not enough for giving the crystal structure, and only single crystal X-Ray can completely elucidate the crystalline system and unit cell parameter lengths of a given compound. All ILs analysed are compatible with a Pmmm orthorhombic unit cell, being

the values of the calculated cell parameters given in Table 1, where we also include the unit cell volume. As observed, the form of the unit cell resembles a tile for $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{BF}_4]$ with parameter c much smaller than a and b , which are similar in length; while for $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{PF}_6]$ the c parameter length is near the values of a and b . In the case of the $[\text{BzMIm}][\text{BF}_4]$ all three cell parameters are similar, and so the unit cell resembles a dice. In Figure 4 we show a recreation of the Pmmm orthorhombic unit cell of the ionic crystal $[\text{C}_{16}\text{MIm}][\text{BF}_4]$, generated with the molecular visualization system PyMOL.²⁶ As observed, the alkyl tail goes for the diagonal of the unit cell, which gives some flexibility to its size. To draw Figure 4 the cation was modeled by means of an all-atom representation of the CH_2 and CH_3 groups in the alkyl chain, as well as that of the methyl group attached to the imidazolium ring. It was built by adding the corresponding number of sites to the alkyl chain of $[\text{C}_6\text{MIm}]$.²⁷ In order to simplify the figure we represented the $[\text{BF}_4]$ anion as a single site whose size was increased with the purpose of clarity. In any case this is an artistic representation of the obtained orthorhombic unit cell and it is not a result from any computer simulation.

It is interesting to note that the calculated cell parameter values are compatible with the size of the different ions: about 1 Å length for each C of the alkyl tail, 6 Å the imidazolium ring size, but only about 1 Å width, and 3 Å for the diameter of BF_4 sphere. This is the reason why the c parameter is very similar (within the uncertainties) for the three members of the $[\text{BF}_4]$ family. For the $[\text{PF}_6]$ this rule applies for the members with long alkyl tail, but for $[\text{C}_2\text{MIm}]$ the obtained values calculated are too high (repeated two times with different samples and machines). It is important to remark that the exact unit cell size can be only obtained from single crystal X-ray diffraction and so values given here are only an approximation and few conclusions can be safely drawn respecting the unit cell parameters and angles. In agreement with that, the unit cell space group obtained in this work does not agree with those published previously for $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{BF}_4]$ ILs,¹⁹ who obtained a triclinic one and with different volume than ours, or for $[\text{C}_{12}\text{MIm}][\text{PF}_6]$ ^{20,24} where a monoclinic P2/a is obtained. Although it is nearly orthorhombic (because $\beta = 94^\circ$), the obtained parameter lengths do not agree with those obtained here. In this last case, we must recognize that the published cell parameters ($a = 9.2$ Å, $b = 9.8$ Å and $c = 22.2$ Å) have higher credibility than those presented here because they were performed in a single crystal.²⁰ Finally, simply note that some single crystals of $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{PF}_6]$ (with n from 1 and 3) have been recently grown and authors find polymorphism for some of those ILs.²⁸ The described structure is similar to that found for $n = 12$ in Ref. 20.

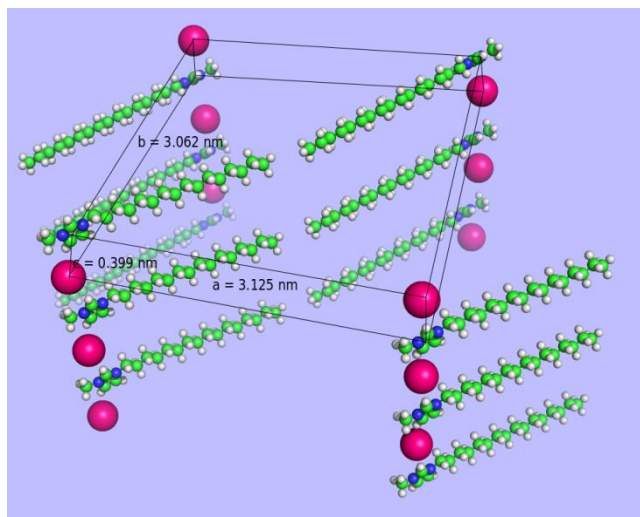


Figure 4. Artistic representation of the obtained Pmmm orthorhombic unit cell of the $[\text{C}_{16}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ crystal just after solidification from melting.

3.2 Cooling rate influence

As the glass formation is known to be dominated by the cooling rate²⁹, we analysed some ILs for three different ones. First we submit the sample to the natural one, cooling at room temperature (and so with an exponential Newton-like cooling rate). Also, two forced linear rates, a slow one of 0.1 K/s, and a fast cooling rate, where the sample is frozen with liquid nitrogen vapour down to 150 K from liquid state at 390 K in some seconds (~ 100 K/s). Those cooling rates are at both sides of the cooling rate conventionally used for defining the glass transition temperature (0.33 K/s).²⁹

To observe the microstructure of the ILs after the natural cooling rate we place a sample in the holder and seal it with a transparent film. We melted the IL in a conventional laboratory oven at 353 K to liquid state. Then, we take the sample out and about eight minutes later at room temperature we performed the first X-ray diffraction to the solidified sample. Then we performed on it periodic XRPD for low angles ($2\theta < 25^\circ$) every 6.4 hours. Results obtained for $[\text{C}_{16}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ are shown in Figure 5. Curves are represented from first done at the bottom to the last one at the top of the figure. The most different fact is the apparition of a new peak at about $2\theta = 21.5^\circ$ just after melting, which evolves to the two peaks observed in the pre-melted sample in $2\theta = 19.5^\circ$ and 23.5° (as observed in Figure 1 for the same compound). That diffraction pattern is compatible with an orthorhombic cell with parameters $a = 31.3 \text{ \AA}$, $b = 30.6 \text{ \AA}$ and $c = 4.0 \text{ \AA}$. So, we found a bigger unit cell just after melting (about 24% longer the b parameter and also the unit cell volume). About 24 hours later (which corresponds to the fourth spectra from bottom to up in Figure 5) the unit cell had evolved to the original one, that obtained before melting (shown in Figure 1 and the obtained unit cell parameters in Table 1).

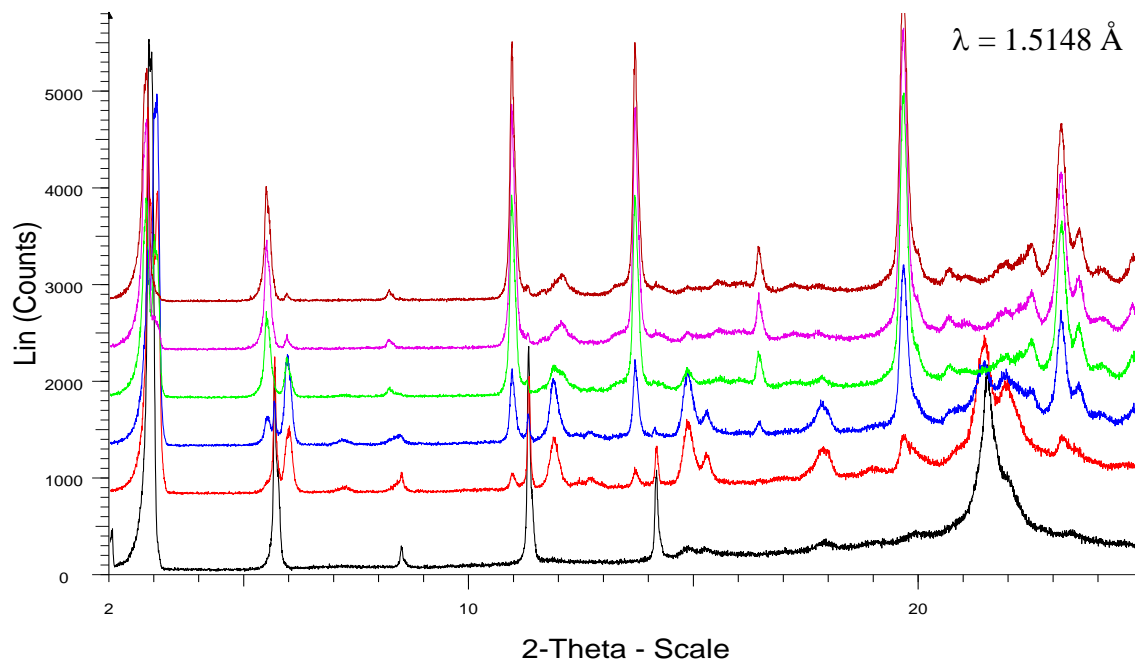


Figure 5. Time evolution of the XRPD on a $[C_{16}MIm][BF_4]$ sample after melting. Diffractograms were made from bottom to up, taking 6.4 hours each curve.

In the APEX-II machine we introduce a sample of $[C_{12}MIm][BF_4]$ or $[C_{12}MIm][PF_6]$ in a capillary holder, we sealed it and then we place it in the X-Ray holder. After some minutes we perform the first X-Ray scan at room temperature (about 300 K). Then we heat the sample up to 390 K to melt it and we X-ray scan the melted sample. Later we freeze the sample with liquid nitrogen vapour at a high cooling rate (about 100 K/s) down to 150 K. After 1 minute at that temperature we perform another XRPD scan on the sample. We melt the sample again at 390 K and decrease temperature slowly (about 0.1 K/s), down to 150 K again, where we perform another diffractogram. Finally, we warm the sample up to room temperature with a heating rate of about 0.1 K/s, and one hour later we obtain the last scan on the sample. The obtained diffractograms for a sample of $[C_{12}MIm][PF_6]$ are shown in Figure 6, where we present the XRPD obtained for the sample at room temperature (a), that after melting at 390 K (b), the resulting one from fast cooling (c) and that obtained from slow cooling (d), both at 150 K, and at 300 K again after completing the thermal process (e). Two important facts can be observed: First that the samples crystallize for both cooling rates, and the unit cell does not change appreciably its size. Second, the sample at 150 K presents the same orthorhombic crystalline cell than that at room temperature, but with smaller cell parameters, due probably to the thermal contraction (for example the diagonal of $[C_{16}MIm][BF_4]$ decreases from 44.0 Å at 300 K to 42.7 Å at 150 K). Differences between curves (a) and (e) could be due to the thermal treatment suffered by the sample, probably if we wait some ours both curves will converge (as it happened to the sample shown in Figure 5). Similar behaviour has been observed for the $[C_{12}MIm][BF_4]$ sample studied with the same temperature treatment.

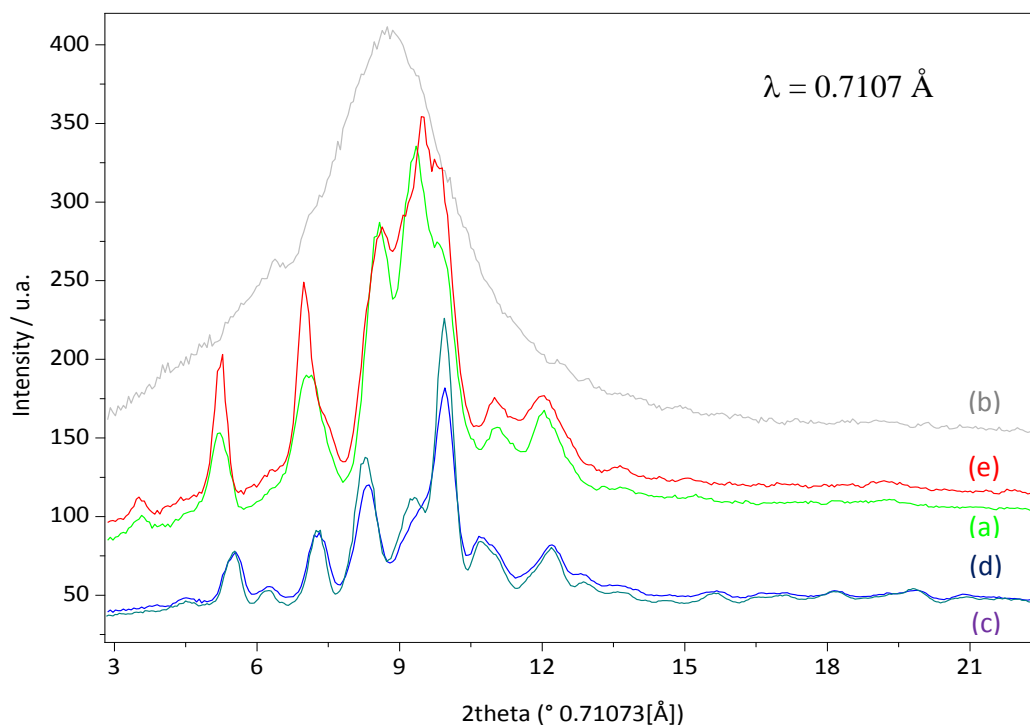


Figure 6. XRPD for a $[C_{12}MIm][PF_6]$ sample: (a) at room temperature, (b) in liquid state (at 390 K, top curve), (c) those obtained at fast cooling rate (100 K/s), (d) after melting the sample and then cooled at slow cooling rate (0.1 K/s) and (e) at room temperature again with slow heating rate.

4. THEORETICAL DISCUSSION

All the reported evidence strongly suggests that ILs of the imidazolium family which are solid at room temperature seems to crystallize in the orthorhombic system, a crystallization that cannot be avoided even with cooling rates as high as 100 K/s. So they do not undergo any glass transition in this regime, contrarily to the current consensus (although erroneous from first papers on ILs).^{19,20,24} If we focus the problem from the energy landscapes let's show in Figure 7 an artistic image of the energy landscape in fragile (at left) and strong liquids (at right). Therefore, these ILs must present a dynamically quite homogeneous landscapes like the strong one shown at right in Figure 7, with not deep traps and where the absolute minimum corresponds to the crystal structure. The system will fall to the energy minimum at all temperature rates with a narrow distribution of the underlying activation barriers. This would lead to an also narrow distribution of relaxation times. The presence of multiple secondary minimum, characteristic of fragile materials (represented at left in Figure 7) would prevent crystallization for high enough cooling rates, been trapped in any secondary minimum. The transition to the crystal phase –and corresponding absence of a vitreous phase- up to the cooling rates used (100 K/s) of the ionic liquids of imidazolium family studied would suggest a complex energy landscape of the strong type for this kind of systems.



Figure 7. Energy landscapes corresponding to strong (right) and fragile (left) liquids.

CONCLUSIONS

Ten ILs of the imidazolium family -which are solid at room temperature- were analysed using XRPD technique. They do not undergo glass transitions even for cooling rates associated with liquid nitrogen, so their widely assumed character of glass formers should be revisited in accordance. The analysis of the intricacies of the energy landscape giving rise to VTF macroscopic dynamics together with microscopic crystalline order, and the evaluation of the critical cooling rate beyond which imidazolium-based ILs would undergo a glass transition is now in progress. Also, it would be desirable to have good single crystals of these ILs to know their crystallization group and size.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by MINECO from Spanish Government (Grants N° MAT2014-57943-C3-1,2,3-P), the European Union (COST Action CM 1206) and by the Galician Network on Ionic Liquids, REGALIs (CN 2014/015). Research projects have been co financed by the European Regional Development Fund (FEDER). Special thanks to the staff of the Structural Analysis Unity of SAI (UDC) and to the X-Rays Unity of USC.

REFERENCES

- (1) Rogers, R. D. Materials science: Reflections on ionic liquids. *Nature* **2007**, 447, 917-918.
- (2) Martyn, J. E.; Esperança, J.M.S.S.; Gilea, M.A.; Canongia Lopes, J.N.; Rebelo, L.P.N.; Magee, J.W.; Seddon, K.R.; Widegren, J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, 439, 831-834.
- (3) Adam, G.; Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glassforming liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139-146.
- (4) Sastry, S. The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids. *Nature* **2001**, 409, 164-167.
- (5) Okoturo, O.O.; Vander Noot, T.J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 568, 167-181.
- (6) Vila, J.; Ginés, P.; Pico, J.M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIm-based ionic liquids.

- Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, 242, 141–146.
- (7) Angell, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science* **1995**, 267, 1924–1935.
 - (8) Suojiang, Z.; Ning S.; Xuezhong H.; Xingmei, L.; Xiangping Z. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 1–1475.
 - (9) Vila, J.; Fernandez-Castro, B.; Rilo, E.; Carrete, J.; Domínguez-Pérez, M.; Rodríguez, J.R.; García, M.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Liquid-solid-liquid phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of ten imidazolium-based ionic liquids *Fluid Phase Equilibria* **2012**, 320, 1–10.
 - (10) Drozd-Rzoska, A.; Rzoska, S.J.; Pawlus, S.; Martínez-García, J.C.; Tamarit, J.L. Evidence for critical-like behavior in ultraslowing glass-forming systems. *Phys. Rev. E* **2010**, 82, 031501–031508.
 - (11) Hecksher, T.; Nielsen, A. I.; Olsen, N. B.; Dyre, J. C. Little evidence for dynamic divergences in ultraviscous molecular liquids. *Nature Physics* **2008**, 4, 737–741.
 - (12) Varela, L.M.; García, M.; Sarmiento, F.; Atwood, D.; Mosquera, V. Pseudolattice theory of strong electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 6415–6419.
 - (13) Bou Malham, I.; Letellier, P.; Mayaffre, A.; Turmine, M. Part I: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 1132–1143.
 - (14) Rilo, E.; Domínguez-Pérez, M.; Varela, L.M.; Cabeza, O. Experimental evidence of the validity of Bahe–Varela theory to describe the volumetric properties of ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 54, 68–75.
 - (15) Varela, L.M.; Carrete, J.; Turmine, M.; Rilo, E.; Cabeza, O. Pseudolattice Theory of the Surface Tension of Ionic Liquid-Water Mixtures, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 12500–12505.
 - (16) Varela, L.M.; Carrete, J.; García, M.; Gallego, L.J.; Turmine, M.; Rilo, E.; Cabeza, O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 298, 280–286.
 - (17) Carrete, J.; Méndez-Morales, T.; García, M.; Vila, J.; Cabeza, O.; Gallego, L.J.; Varela L.M. Thermal conductivity of ionic liquids: A pseudolattice approach. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1265–1273.
 - (18) Triolo, A.; Russina, O.; Fazio, B.; Triolo, R.; Di Cola, E. Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate room temperature ionic liquids, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 457, 362–365.
 - (19) Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. The phase behavior of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133–2139.
 - (20) Gordon, C.M.; Holbrey, J.D.; Kennedy, A.R.; Seddon, K.R. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2627–2636.
 - (21) Nemoto, F.; Kofu, M.; Yamamuro, O. Thermal and structural studies of imidazolium-based ionic liquids with and without liquid-crystalline phases: The origin of nanostructure. *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 5028–5034.
 - (22) Imai, Y.; Abe, H.; Goto, T.; Yoshimura, Y.; Kushiya, S.; Matsumoto, H. Orientational ordering of crystal domains in ionic liquid based mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9841–9846.

- (23) C. Brandel, G. Gbabode, Y. Cartigny, C. Martin, G. Gouhier, S Petit, G. Coquerel. Crystal growth, structure, and polymorphic behavior of an ionic liquid: phthalate derivative of N-butyl, N-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4151-4162.
- (24) Fuller, J.; Carlin, R.T.; De Long, H.C.; Haworth, D. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 299-300.
- (25) Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B* **1993**, 192, 55-69.
- (26) Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L.J.; Varela, L.M. Molecular Dynamics Simulations of the Structural and Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 11170-11182.
- (27) The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.5.0 Schrödinger, LLC.
- (28) Endo, T.; Masu, H.; Fujii, K.; Morita, T.; Seki, H.; Sen, S.; Nishikawa, K. Determination of Missing Crystal Structures in the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Series: Implications on Structure–Property Relationships. *Crystal Growth & Design*, **2013**, 13, 5383-5390
- (29) ISO 11357-2: Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature (1999).